UNIVERSITÉ DE GENÈVE
DÉPARTEMENT DE CHIMIE PHYSIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES
PROFESSEUR DÉSIMIR JANJIC

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'INTERACTION DES INTERHALOGÈNES ET DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES CHIMIQUES

PAR

Jean-Jacques SCHAER

de Thônex (Genève)

THÈSE Nº 1553

GENÈVE
IMPRIMERIE KUNDIG
1974

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545931_0048

UNIVERSITÉ DE GENÈVE
DÉPARTEMENT DE CHIMIE PHYSIQUE

FACULTÉ DES SCIENCES
PROFESSEUR DÉSIMIR JANJIC

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE L'INTERACTION DES INTERHALOGÈNES ET DES HYDROCARBURES AROMATIQUES

THÈSE

PRÉSENTÉE A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE GENÈVE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES CHIMIQUES

PAR

Jean-Jacques SCHAER

de Thônex (Genève)

THÈSE N° 1553

GENÈVE
IMPRIMERIE KUNDIG
1974

E R R A T A

emplacement *)	Au lieu de	Lire
p. 1, 4, 19, 20	Andrew et Keefer	Andrews et Keefer
p.3, ligne 9	de formation de	accompagnant la formation du
p.10, lignes 1 et 2	récipient métallique	récipient métallique (12)
p.10, ligne 18	(graphe N° 6 et 7)	(graphe N° 6)
p.10, ligne 22	...valeur.	...valeur (graphe N° 7).
p.14, Fig. 3	$\Delta\theta' = \theta_d - \theta_b$	$\Delta\theta' = \theta'_f - \theta'_i$
p.17, formule (25)	R_c, i_c, t_c	R_e, i_e, t_e
p.23, ligne 7	poursuivant	poursuivait
Graphe N° 10	manque "absorption"	sur l'axe des ordonnées
p.26, ligne 6	$A = h_2 V_2 d_2 - \ldots.$	$A = h_2 \cdot V_2 \cdot d_1 - \ldots.$
p.28, ligne 7	$\Sigma[f(\Delta H_c, K_c, \ldots)]$	$\Sigma[f(\Delta H_c, K_c, \ldots)]^2$
p.29, ligne 6	$\ell \cdot mole^{1}$	$\ell \cdot mole^{-1}$
p.29, ligne 15	$2{,}54 \cdot 10^{3}$ et $0{,}243 \cdot 10^{3}$	$2{,}54 \cdot 10^{-3}$ et $0{,}243 \cdot 10^{-3}$
p.30, ligne 24	contenant A, B, C et S	contenant A, D, C et S
p.32, formule (36)	$P_A^* = [\frac{3 \cdot \delta_2 v_D}{(\varepsilon_D + 2)} + \ldots$	$P_A^* = [\frac{3 \cdot \delta_2 \cdot v_D}{(\varepsilon_D + 2)^2} + \ldots$
p.33, lignes 15 et 29	ml	$ml \cdot mole^{-1}$
Graphe N° 15	abscisses: $\frac{v_B}{w_B}$	abscisses: $\frac{v_D}{w_D}$
p.35, titre tableau N° 4	$w_A = 0{,}200$	$w_D = 0{,}200$
p.37, ligne 14	à nouveau	ici
p.39, ligne 27	$\Delta n' = f(X_i)$	$\Delta n = f(X_i)$
p.41, ligne 11	illustre	est conforme à

*) en comptant les lignes occupées par les titres et les formules.

TABLE DES MATIERES

Chapitre 1 :		INTRODUCTION	p. 1
Chapitre 2 :		PLAN DE L'ETUDE ENTREPRISE	3
Chapitre 3 :		REACTIFS ET APPAREILLAGE	4
	3.1	Réactifs	4
	3.2	Appareillage	4
Chapitre 4 :		MISE EN EVIDENCE ET COMPOSITION DES COMPLEXES INTERHALOGENE·HYDROCARBURE AROMATIQUE	5
	4.1	Rappel de la méthode de Job	5
	4.2	Partie expérimentale	6
	4.2.1	Systèmes étudiés	6
	4.2.2	Mesures d'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire initiale du ICl	6
	4.2.3	Mesure de la constante diélectrique en fonction de la fraction molaire initiale du ICl	7
	4.2.4	Mesure de la chaleur de réaction en fonction de la fraction molaire initiale du ICl	8
Chapitre 5 :		MISE EN EVIDENCE D'UNE EVENTUELLE FORME IONIQUE DES COMPLEXES IDENTIFIES	20
	5.1	Introduction	20
	5.2	Partie expérimentale	20
	5.2.1	Systèmes étudiés	21
	5.2.2	Mesures de conductibilité	21
	5.2.3	Exemple de calcul de conductivité	21
Chapitre 6 :		TENTATIVE DE DETERMINATION DE LA VARIATION D'ENTHALPIE ET DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE RELATIVES A LA FORMATION DU COMPLEXE ICl·MESITYLENE	23

	6.1	Introduction	p. 23
	6.2	Tentative de détermination de K_c et ΔH_c par calorimétrie	24
	6.2.1	Système étudié	24
	6.2.2	Principe de la méthode	24
	6.2.3	Résultats	28
	6.3	Détermination de la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'iodomésitylène	29
	6.4	Tentative de détermination de K_c et ΔH_c par la méthode diélectrique	30
	6.4.1	Principe de la méthode	30
	6.4.2	Détermination de K_c à 20 et 30°C	33
	6.4.3	Calcul de ΔH_c entre 20 et 30°C	37
Chapitre 7 :		INTERPRETATION DES RESULTATS	38
	7.1	Mise en évidence et composition des complexes ArH·Y-Z	38
	7.1.1	Introduction	38
	7.1.2	Mesures d'indice de réfraction	39
	7.1.3	Mesures de constante diélectrique	40
	7.1.4	Mesures de chaleur de réaction	41
	7.1.5	Remarques relatives à l'allure des courbes calorimétriques R = f(t)	41
	7.2	Mesures de conductibilité	42
	7.3	Tentatives de détermination de ΔH_c et K_c	43
	7.3.1	Méthode calorimétrique	43
	7.3.2	Méthode diélectrique	43
Chapitre 8 :		CONCLUSIONS	44
		REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	45

Chapitre 1. INTRODUCTION

L'intérêt que présente l'halogénation des composés aromatiques en général et l'halogénation de ces composés au moyen des interhalogènes en particulier, nous a incité à réexaminer certains aspects de ce type de réaction.

La formation des composés d'addition $A_rH \cdot Y\text{-}Z$ (où Y, Z représentent deux des trois halogènes I, Br, Cl.) due à l'interaction de certains halogènes et interhalogènes (accepteurs d'électrons Y-Z) avec divers hydrocarbures aromatiques (donneurs d'électrons ArH) a été reconnue et mise en évidence par Dewar [1], Benesi, Hildebrand, [2] et [3], Fairbrother [4], Andrew, Keefer [5] et Mülliken [6]. D'autre part, la constante d'équilibre (ou de stabilité) K_C et l'enthalpie ΔH_C accompagnant la formation de certains complexes du type $ArH \cdot Y\text{-}Z$ en solution dans le CCl_4 ont été déterminées par Andrew, Keefer [5] et [7], Ogimachi, Andrew, Keefer [8] et par Whitaker, Sisler [9], par spectroscopie d'absorbtion dans l'ultraviolet et le visible en faisant l'hypothèse qu'il s'agissait de complexes de composition 1:1.

Or ce genre de problème peut être abordé par l'étude des propriétés diélectriques des solutions au sein desquelles se forment les complexes $ArH \cdot Y\text{-}Z$ comme l'ont montré notamment Few et Smith [10], Shéka [11], Ioffe [12] ainsi que par des mesures calorimétriques telles qu'elles ont été pratiquées par Olofsson [13], Drago [14] et Lamberts [15].

Il nous a alors paru intéressant d'examiner les possibilités et les limites de ces deux méthodes lorsqu'on les utilise pour déterminer K_C et ΔH_C dans le cas de la formation d'un composé d'addition qui se transforme ensuite en d'autres composés que ceux qui lui ont donné naissance, selon les réactions :

$$ArH + Y\text{-}Z \underset{}{\overset{K_C}{\rightleftharpoons}} ArH \cdot Y\text{-}Z \qquad (a)$$

$$ArH \cdot Y\text{-}Z + 2Y\text{-}Z \longrightarrow ArY + HZ + 2Y\text{-}Z \qquad (b)$$

En outre, bien que l'hypothèse de la formation de complexes 1:1 émise par Andrew et Keefer [5] s'appuie sur des données spectroscopiques sûres, nous avons tenté de vérifier la composition d'un certain nombre de ces composés d'addition par la méthode de Job [16] appliquée aux mesures d'indice de réfraction, de constante diélectrique et de chaleurs de réaction (seul le complexe ICl·Mésitylène a été étudié au moyen de cette dernière grandeur.

Enfin, Dewar [1], Mülliken [6] et Kortüm [17] avaient émis l'hypothèse d'une structure du type $ArH\text{-}I^{+\delta}...I^{-\delta}$ à propos du complexe iode·benzène et de plus, Kortüm avait observé une très faible conductibilité de ce même complexe dans le benzène.

Comme la molécule de chlorure d'iode présente, à l'état de vapeur déjà, un moment de dipôle de 0,8 Debye (alors que celui de l'iode, dans le même état, est pratiquement nul) nous avons pensé, qu'à plus forte raison, les complexes du type ArH·ICl et ArH·IBr pourraient donner lieu à une certaine dissociation électrolytique. Nous avons donc jugé utile de vérifier cette supposition par des mesures de conductibilité électrique.

Chapitre 2. PLAN DE L'ETUDE ENTREPRISE

Cette étude se subdivise en cinq parties :

2.1 Mise en évidence des complexes formés au cours de l'interaction des hydrocarbures aromatiques et des interhalogènes considérés en appliquant la méthode de Job aux mesures d'indice de réfraction, de constante diélectrique et de chaleur de réaction. Tentative d'établissement de la composition de ces complexes.

2.2 Mise en évidence d'une éventuelle forme ionique des complexes identifiés.

2.3 Tentative de détermination de la constante de stabilité et de l'enthalpie de formation de complexe ICl·Mésitylène par la mesure de la polarisation des solutions de réactifs et de complexe et par calorimétrie.

2.4 Interprétation des résultats.

2.5 Conclusions.

Chapitre 3. REACTIFS ET APPAREILLAGE

3.1 Réactifs

Tétrachlorure de carbone, benzène et toluène : produits pour analyse Merck; p.xylène et mésitylène : produits purissimum Fluka; hexaméthylbenzène : produit pour analyse Aldrich.

Chlorure d'iode : synthèse directe à partir de Cl_2 gazeux et de I solide selon Adams et Raynor [18].

Le produit sublime à 725 mmHg à 5°C; température de fusion : 27°C.

Bromure d'iode : synthèse directe à partir de Br liquide et de I solide selon Bornemann [19]; température de fusion 42,5°C.

Iodomésithylène : préparé selon Andrew et Keefer [20].

Température de fusion du produit : 29,5°C.

3.2 Appareillage

Réfractomètre : Type Hilger-Chance, modèle M456, pour liquide.

Pont de mesure de conductance : pont d'impédance Général Radio, modèle 1608 A; cellule de mesure : électrodes cylindriques en platine platiné, $K = 26{,}54.10^{-3}$ cm^{-1}

Instrument de mesure de constante diélectrique : Multi-Dekamètre WTW, Modèle DK 06. Cellule de mesure WTW, modèle MFL 1/S.

Densimètre :pycnomètre d'Ostwald modifié.

Thermostats : Ultrathermostat Haake, modèle NBS; thermostatisation effective à ± 0,02°C.

Calorimètre : calorimètre de précision LKB, modèle 8700.

Chapitre 4. MISE EN EVIDENCE ET COMPOSITION DES COMPLEXES INTERHALOGENE·HYDROCARBURE AROMATIQUE

4.1 Rappel de la méthode de Job

Cette méthode, dite également des variations continues, permet de déterminer la composition d'un complexe ainsi que sa constante de stabilité. Elle repose sur le fait que lorsqu'il y a interaction de deux composés A et B formant un seul complexe AB, certaines propriétés physiques caractérisant un tel système, sont fonction de la concentration du complexe AB et par suite de la fraction molaire initiale de A ou de B. Les valeurs de ces propriétés physiques passent par un extrêmum pour une valeur donnée de fraction molaire correspondant à la composition du complexe. Rappelons très brièvement les grandes lignes de la démonstration du théorème de Job. Soit une réaction formant un complexe selon l'équation

$$mA + nB \underset{}{\overset{K_c}{\rightleftharpoons}} A_m \cdot B_n \qquad (1)$$

où m et n sont les coefficients stoechiométriques des réactifs.
La somme des concentrations initiales des réactifs A et B s'écrit :

$$[A_o] + [B_o] = D \qquad (2)$$

La fraction molaire initiale de l'un des réactifs, B par exemple, vaut :

$$X_B = \frac{[B_o]}{[A_o] + [B_o]} \qquad (3)$$

A l'équilibre, les concentrations de chaque espèce sont données par :

$$[A] = D \cdot (1-X_B) - m \cdot [A_m \cdot B_n] \qquad (4)$$

$$[B] = D \cdot X_B - n \cdot [A_m\ B_n] \qquad (5)$$

La constante K_c d'équilibre ou de stabilité du complexe $A_m \cdot B_n$ est donc donnée par :

$$K_c = \frac{[A_m \cdot B_n]}{[A]^m \cdot [B]^n} \qquad (6)$$

D'autre part, la concentration du complexe atteint un extrêmum pour une certaine valeur de X_B; cette valeur $X_{B\,extr}$ s'obtient en introduisant (4) et (5) dans (6) puis en calculant la dérivée $\frac{d[A_m.B_n]}{dX_B}$ annulant cette dernière. On obtient alors l'expression finale :

$$\frac{n}{m} = \frac{X_{B\,extr}}{1-X_{B\,extr}} \qquad (7)$$

4.2 Partie expérimentale

Les interhalogènes utilisés au cours de ce travail étant décomposés par l'eau, la préparation des solutions et l'introduction de celles-ci dans les différentes cellules de mesure ont été effectuées dans une boîte à gants où régnait une humidité relative inférieure à 3 %. Toutes les cellules de mesures utilisées sont fermées hermétiquement.

4.2.1 Systèmes étudiés

Il s'agit de : a) ICl (acide de Lewis) réagissant avec le benzène, le toluène, le p-xylène, le mésitylène et l'hexaméthylbenzène. (bases de Lewis);
b) IBr (acide de Lewis) réagissant avec le benzène, le toluène, le p-xylène et le mésitylène.
Ces réactifs ont été mis en solution dans le CCl_4 aux cencentrations mentionnées ci-après; les fractions molaires X indiquées dans le texte et sur les diagrammes sont calculées par rapport aux réactifs, sans tenir compte du dissolvant.

Mesures d'indice de réfraction : Solution 0,5 M de ICl et solutions 0,5 M de benzène, toluène, p-xylène, mésitylène; solution 0,25 M de ICl et solution 0,25 M d'hexaméthylbenzène; solution 0,1 M de ICl et solution 0,1 M de IBr et solutions 0,1 M de benzène, toluène, p-xylène et mésitylène.

Mesures de constante diélectrique : Solution 0,5 M de ICl et solutions 0,5 M de p-xylène et de mésitylène.

Mesures de chaleur de réaction : Solution 0,1 M de ICl et mésitylène pur.

4.2.2. Mesure de l'indice de réfraction en fonction de la fraction molaire initiale du ICl

Les solutions équimolaires d'interhalogène et d'hydrocarbure sont mélangées dans les proportions désirées juste avant de les introduire dans la cellule

Graphe N°1

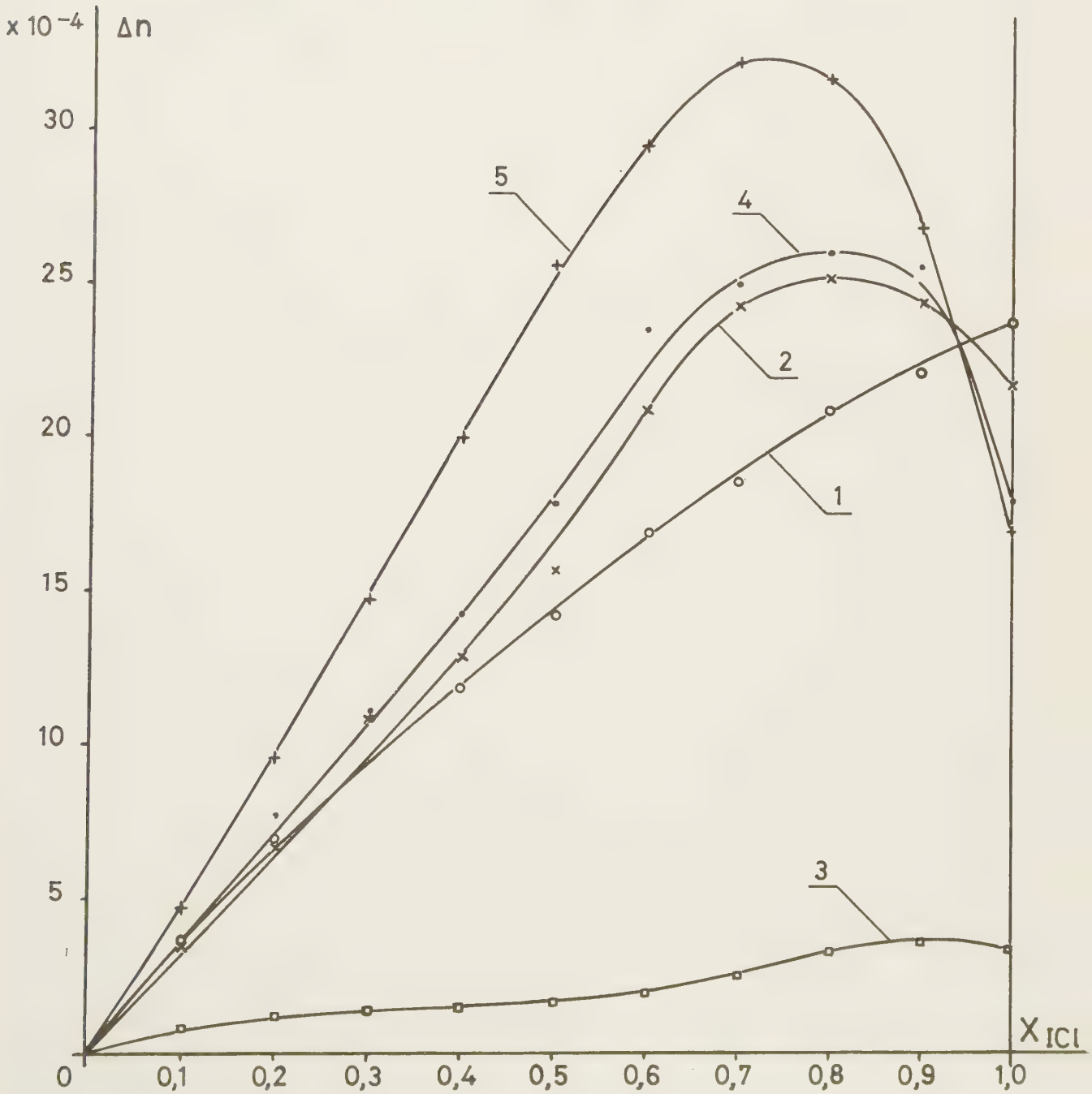
DIFFERENCE D'INDICE DE REFRACTION Δn DES SOLUTIONS DE ICl + HYDROCARBURE AROMATIQUE DANS LE CCl_4 EN FONCTION DE LA FRACTION MOLAIRE INITIALE X_{ICl} DU ICl

1) Benzène + ICl, 0,5 M ; 2) Toluène + ICl, 0,5 M

3) Toluène + ICl, 0,1 M ; 4) p-Xylène + ICl, 0,5 M

5) Mésitylène + ICl, 0,5 M

$\theta = 20°C$; $\lambda = 5895,9$ Å



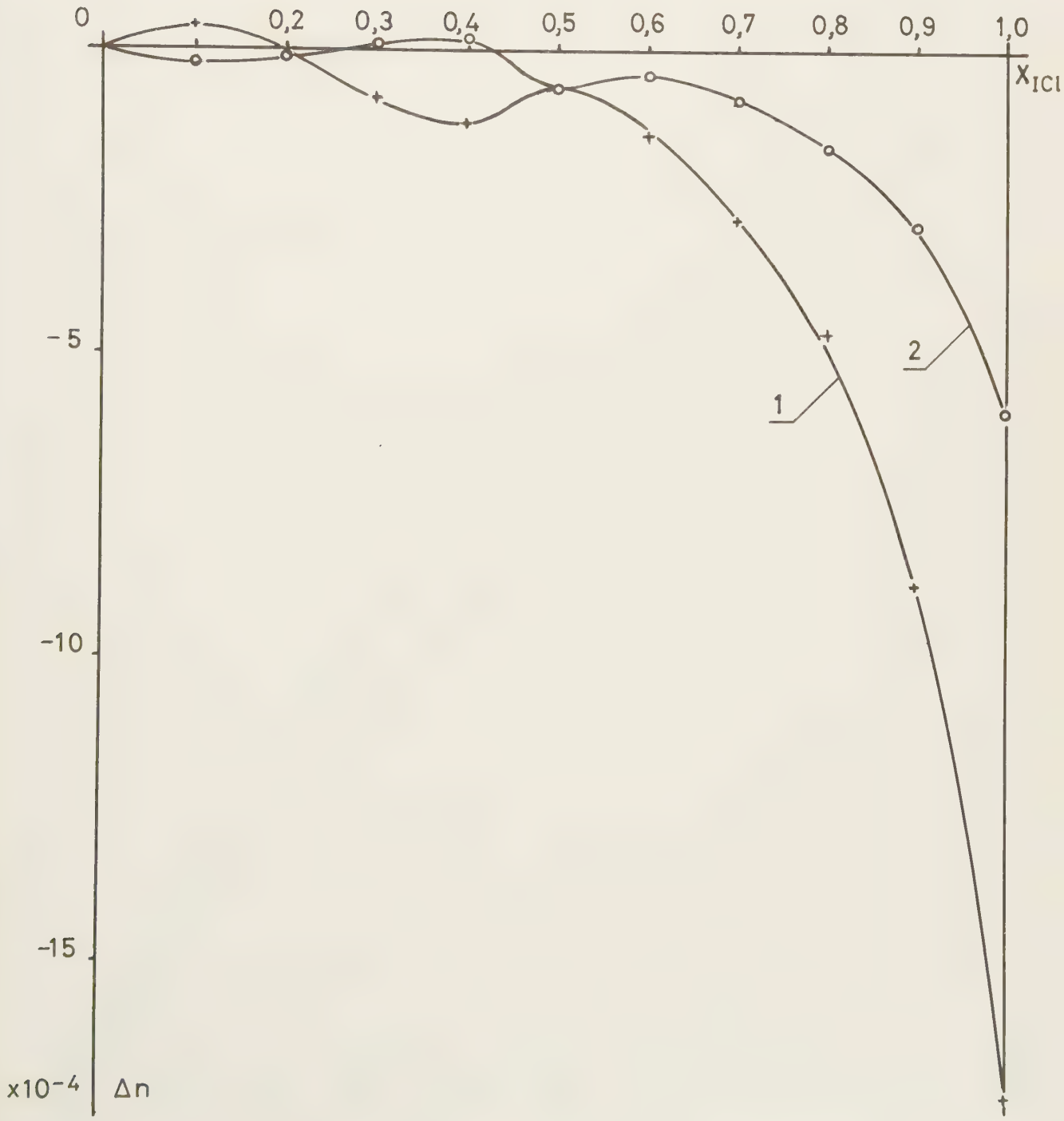
Graphe N°2

DIFFERENCE D'INDICE DE REFRACTION Δn DES SOLUTIONS DE ICl + HEXAMETHYLBENZENE DANS LE CCl_4 EN FONCTION DE LA FRACTION MOLAIRE INITIALE X_{ICl} DU ICl

1) Hexaméthylbenzène +ICl, 0,25 M

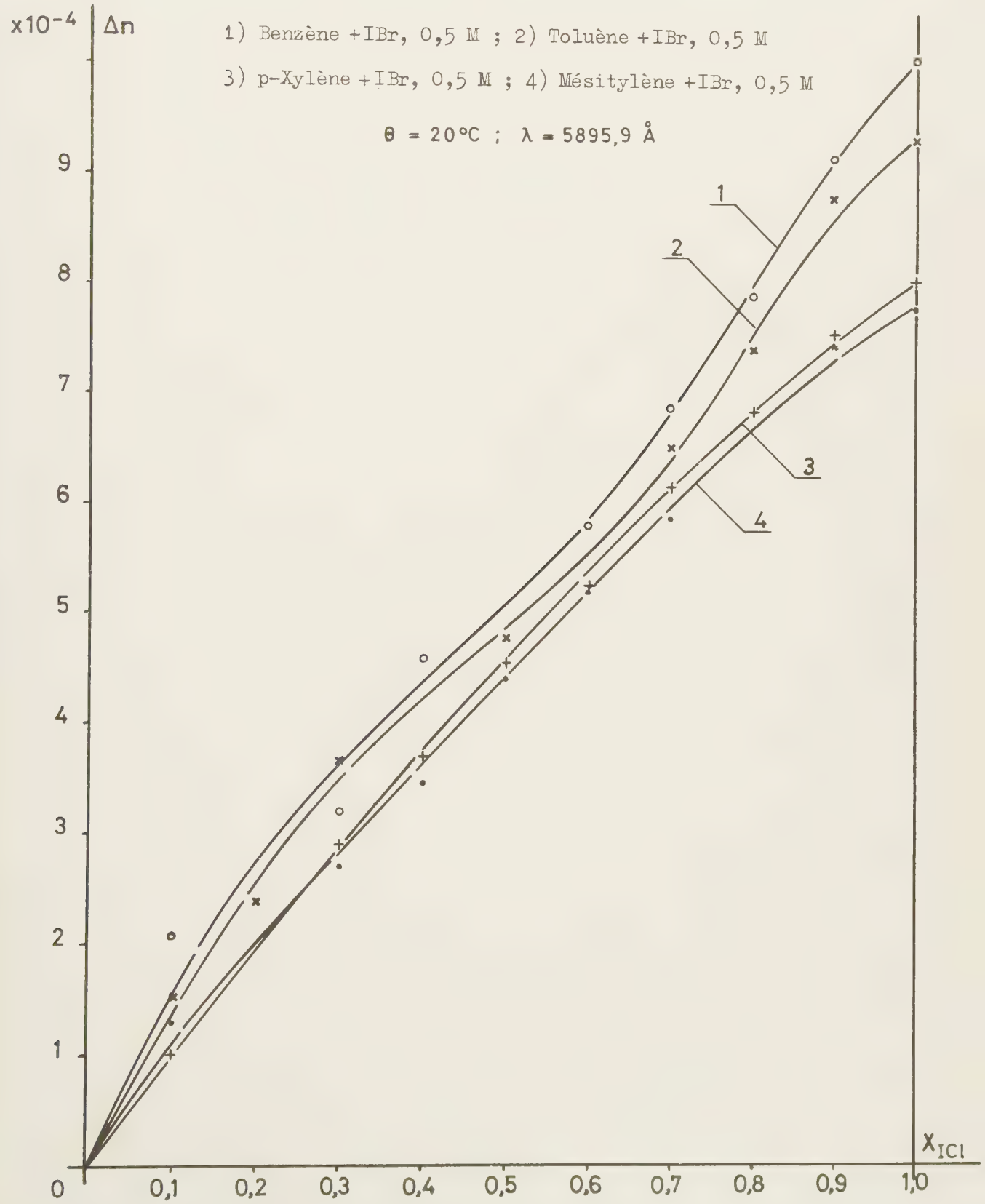
2) Hexaméthylbenzène +ICl, 0,1 M

$\theta = 20\,°C$; $\lambda = 5895{,}9$ Å



Graphe N° 3

DIFFERENCE D'INDICE DE REFRACTION Δn DES SOLUTIONS DE IBr + HYDROCARBURE AROMATIQUE DANS LE CCl_4 EN FONCTION DE LA FRACTION MOLAIRE INITIALE X_{IBr} DU IBr

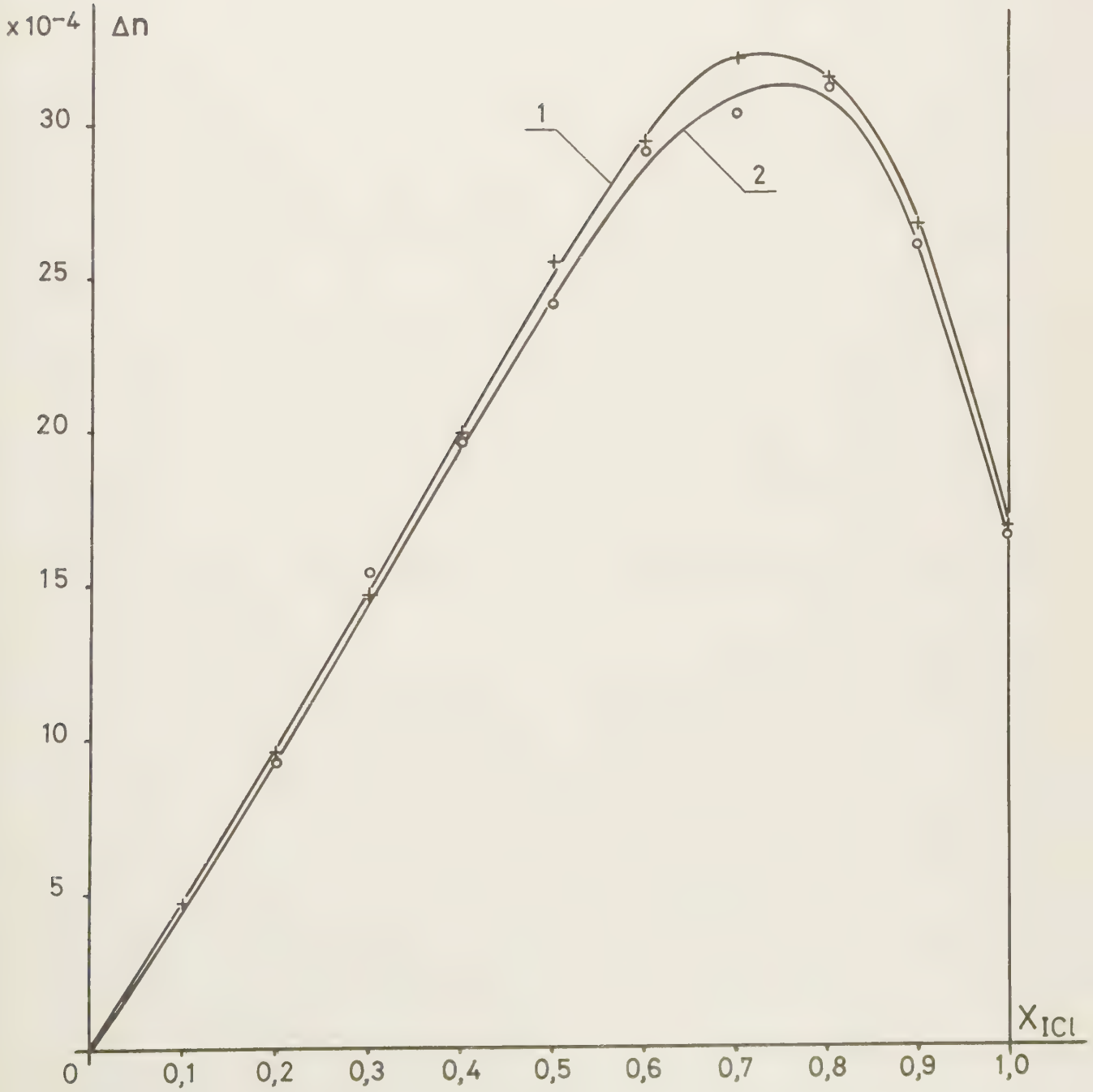


Graphe N°4

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA DIFFERENCE D'INDICE DE REFRACTION Δn DES SOLUTIONS DE ICl + MESITYLENE 0,5 M DANS LE CCl_4 EN FONCTION DE LA FRACTION MOLAIRE INITIALE X_{ICl} DU ICl

1) $\theta = 20\,^{\circ}C$; 2) $\theta = 30\,^{\circ}C$

$\lambda = 5895{,}9$ Å



de mesure d'indice de réfraction puis on effectue la mesure après 10 minutes de thermostatisation à 20°C (± 0,02°C) et à la longueur d'onde λ = 5895,9 Å.

On peut suivre de cette manière les valeurs d'indice de réfraction des solutions contenant les réactifs et les produits de l'interaction de ceux-ci en fonction de la fraction molaire initiale X de l'un ou l'autre des réactifs.

Les résultats obtenus sont illustrés par les graphes N° 1, 2 et 3 sur lesquels on a porté les variations Δn d'indice de réfraction de la solution étudiée en fonction de la fraction molaire initiale de ICl ou IBr; Δn représente la différence n - n', où n est l'indice de réfraction de la solution, dans le CCl_4, des réactifs et des produits formés et n', l'indice de réfraction de l'hydrocarbure pur en solution dans le CCl_4.

On observe des maxima parfaitement nets (graphe N° 1) dans le cas du toluène, du p-xylène et du mésitylène réagissant avec ICl, alors qu'avec le benzène, il n'en apparaît pas*) et qu'avec l'hexaméthylbenzène (graphe N° 2) la courbe $\Delta n = f(X_{ICl})$ ne présente pas de maximum significatif aussi bien à la concentration de 0,25 M qu'à la concentration de 0,1 M des solutions équimolaires des réactifs.

Lorsqu'on fait réagir IBr avec le benzène, le toluène, le p-xylène et le mésitylène*), on n'observe aucun maximum comme le montre le graphe N° 3.

Le graphe N° 4 indique l'influence de la température sur l'indice de réfraction des solutions de ICl et de mésitylène; on remarque que le maximum de ces courbes se situe à peu près à la même valeur de fraction molaire à 20 et 30°C.

4.2.3. Mesure de constante diélectrique en fonction de la fraction molaire initiale du ICl

Les mesures de constante diélectrique se sont déroulées de manière analogue à celles de l'indice de réfraction à 20 et 30°C, à la fréquence de 2 MHz; seuls les systèmes ICl-Mésitylène et ICl-p-xylène ont été étudiés.

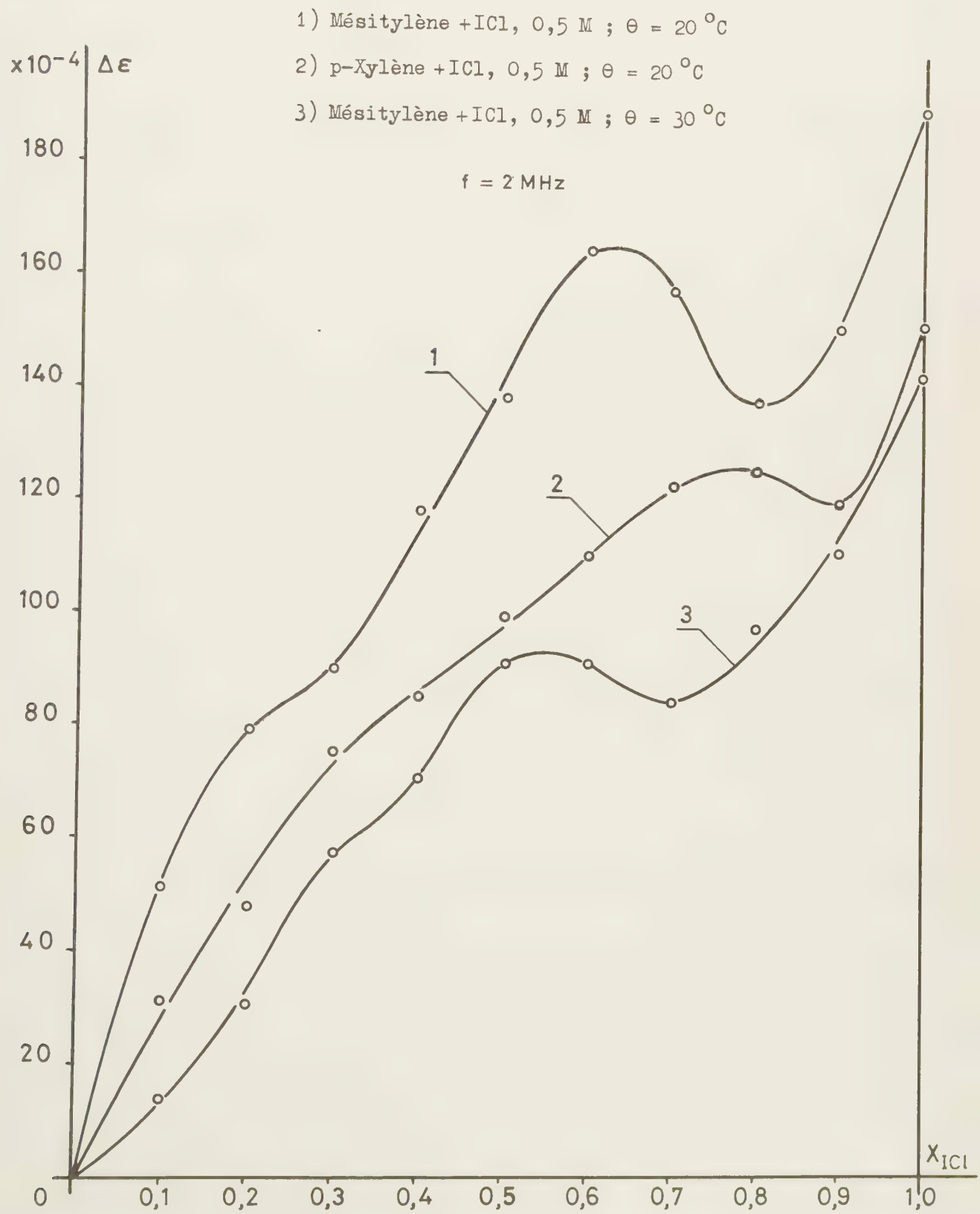
Les résultats sont donnés par le graphique N°5 sur lequel on a porté les variations de constante diélectrique $\Delta\varepsilon$ de la solution étudiée en fonction de la fraction molaire initiale de ICl; $\Delta\varepsilon$ représente la différence $\varepsilon - \varepsilon'$, où ε est la constante diélectrique de la solution, dans le CCl_4, des réactifs et des produits de l'interaction de ces derniers et ε', la constante diélectrique de l'hydrocarbure pur en solution dans le CCl_4.

---

*) On verra, au par. 7.1.1 que ces interactions peuvent être mises en évidence au moyen d'une autre représentation graphique.

Graphe N°5

DIFFERENCE DE CONSTANTE DIELECTRIQUE $\Delta\varepsilon$ DES SOLUTIONS DE ICl + HYDROCARBURE AROMATIQUE DANS LE CCl_4 EN FONCTION DE LA FRACTION MOLAIRE INITIALE X_{ICl} DU ICl



Les courbes 1 et 2 du graphe N° 5 représentent la variation de $\Delta\varepsilon$ en fonction de la fraction molaire initiale X_{ICl}, pour les deux hydrocarbures envisagés. Les courbes 1 et 3 montrent l'influence de la température sur $\Delta\varepsilon = f(X_{ICl})$ pour le système ICl-Mésitylène.

On constate que les trois courbes présentent un maximum et un minimum que l'on commentera au paragraphe 7.1.3.

4.2.4. Mesure de chaleur de réaction en fonction de la fraction molaire initiale du ICl

4.2.4.1. Principe de mesure

Le calorimètre LKB - 8700 (Fig. 1, p.9) est notamment constitué par un réacteur en verre (1), d'une contenance de 25 ou 100 ml, dans lequel on introduit l'un des réactifs; le couvercle du réacteur (6) comporte un agitateur rotatif à griffes (7) dans lesquelles on fixe une ampoule de verre scellée, de 1 ml (2), qui contient l'autre réactif participant à la réaction. Par abaissement de l'agitateur, l'ampoule vient se briser sur une pointe de saphir (5) soudée sur le fond du réacteur ce qui permet un mélange pratiquement instantané des réactifs.

Le récipient de réaction contient une thermistance (3) et une résistance dite de calibrage (4). La thermistance,qui constitue l'une des branches d'un pont de Wheatstone (16), permet de suivre la variation de température dans le réacteur puisque la résistance R de la thermistance est fonction de la température absolue T :

$$R = A \cdot e^{B/T} \qquad (8)$$

où A et B sont des constantes caractéristiques du matériau de fabrication de la thermistance.

La résistance de calibrage, que l'on peut échauffer électriquement à l'aide d'une source calibrée de courant commandée par un compteur électronique de temps, est destinée à reproduire aussi fidèlement que possible l'effet thermique dû à une réaction. Cette opération, dite de calibrage du calorimètre, permettra de trouver l'équivalent énergétique correspondant à la variation de température accompagnant l'effet thermique à étudier.

Comme le montre la fig. 1, le réacteur est placé dans une enceinte (11)

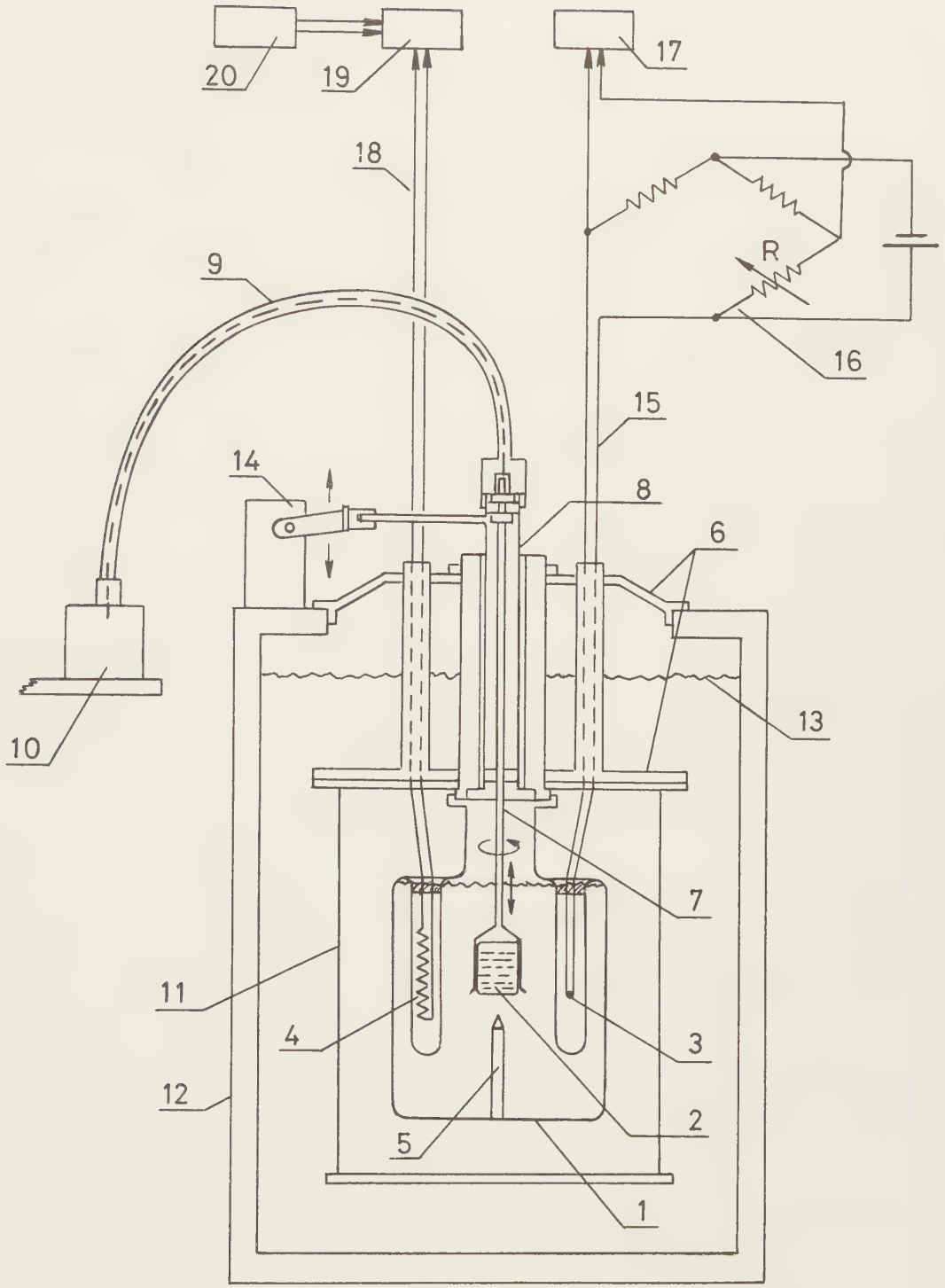


Fig. 1 Croquis de principe du calorimètre LKB 7800

1 : réacteur, 2 : ampoule scellée, 3 : thermistance, 4 : résistance de calibrage, 5 : pointe de saphir, 6 : couvercle du réacteur, 7 : agitateur à griffes, 8 : support de l'agitateur (amovible verticalement), 9 : câble de transmission de l'agitateur, 10 : dispositif assurant la rotation de l'agitateur, 11 : enceinte calorifugée, 12 : thermostat, 13 : liquide thermostatique (eau), 14 : dispositif d'abaissement de l'agitateur pour le brisement de l'ampoule, 15 : connexions de la thermistance au pont de Wheatstone, 16 : pont de Wheatstone, 17 : indicateur de courant nul, 18 : connexions de la résistance de calibrage à la source calibrée de courant, 19 : source calibrée de courant, 20 : compteur de temps électronique.

constituée par un manteau d'air thermiquement isolant et par un récipient métallique maintenu à température constante par le thermostat (13). Les échanges thermiques ou fuites thermiques entre le réacteur et le récipient métallique appelé jaquette isothermique, sont donc très limités. Ce type de calorimètre quasi adiabatique, à jaquette isotherme, porte le nom de calorimètre isopéribolique.

Le principe de la mesure est le suivant :

a) Les réactifs sont introduits respectivement dans le réacteur et dans une ampoule qui est ensuite scellée et fixée sur l'agitateur; on procède ensuite à l'assemblage du réacteur et de son couvercle. Toutes ces opérations se font à l'abri de l'humidité (dans la boîte à gants).

b) La thermistance et la résistance de calibrage étant raccordées au pont de Wheatstone et à la source de courant calibrée respectivement, on immerge le réacteur protégé par une enceinte calorifugée dans un thermostat qui fixe la température à laquelle a lieu la réaction.

c) On note l'évolution de la température par la mesure de la résistance R de la thermistance en fonction du temps t, pendant la période initiale, puis on brise l'ampoule tout en continuant à relever les valeurs de R=f(t) durant les périodes principale et finale (graphes N° 6 et 7).

d) On procède ensuite à une mesure de calibrage dans la solution étudiée en faisant passer, pendant un laps de temps parfaitement connu, un courant de valeur déterminée, dans la résistance de calibrage dont on a préalablement mesuré la valeur.

Connaissant l'énergie calorifique ainsi dégagée dans cette résistance on peut calculer l'effet thermique de la réaction comme indiqué dans l'exemple donné plus loin.

Les mesures sont effectuées à 25 et 35°C pour chaque proportion de ICl et de mésitylène envisagée.

Remarque : Afin d'assurer une mesure précise des variations de température, le réacteur doit être rempli au maximum de sa contenance (25 ou 100 ml. ± 3 ml) par les solutions de réactifs. Dans ces conditions, la différence de contenance entre l'ampoule et le réacteur ne permet pas de couvrir tout le domaine des fractions molaires de réactifs en mélangeant des solutions équimolaires 0,1 M. Nous avons donc procédé comme suit :

on introduit dans l'ampoule, la masse de mésitylène pur correspondant à la fraction molaire désirée des réactifs et, dans le réacteur, le volume adéquat de solution 0,1 M de ICl dans le CCl_4, ainsi que le volume de CCl_4 permet-

tant de former une solution 0,1 M avec le mésitylène contenu dans l'ampoule.

Ce mode opératoire implique naturellement de mesurer par la suite la chaleur de dissolution du mésitylène (pour chaque proportion de ICl et de mésitylène envisagée) dans un volume de CCl_4 égal au volume total de CCl_4 qui se trouve dans le réacteur (on suppose que la chaleur de dissolution du mésitylène est la même dans le CCl_4 pur que dans le CCl_4 contenant ICl).

4.2.4.2. Principe de calcul de la chaleur de réaction.

Soit $\Delta\theta_r$ la variation nette de température due à la quantité de chaleur Q_r mise en jeu au cours d'une réaction et $\Delta\theta_e$ la variation nette de température due au dégagement de la quantité de chaleur Q_e au cours du calibrage.

Comme la courbe $\theta_e = f(t)$ de calibrage n'est pratiquement jamais identique à celle de la réaction étudiée, on fait usage d'un facteur de proportionnalité α appelé "constante de calibrage" qui est une expression de la capacité calorifique du système calorimétrique utilisé :

Pour la réaction étudiée nous aurons :

$$Q_r = \alpha \cdot \Delta\theta_r \qquad (9)$$

et pour le calibrage :

$$Q_e = \alpha \cdot \Delta\theta_e \quad \text{d'où} \quad \alpha = \frac{Q_e}{\Delta\theta_e} \qquad (10)$$

Pour que l'on puisse considérer α comme pratiquement constante, $\Delta\theta_r$ et $\Delta\theta_e$ ne doivent pas différer de plus ou moins 2 % et les températures au début des périodes principales de la réaction et du calibrage ne doivent pas différer de plus de 1 %.

De (9) et (10) on tire :

$$Q_r = \frac{Q_e}{\Delta\theta_e} \cdot \Delta\theta_r = \alpha \cdot \Delta\theta_r \qquad (11)$$

Il convient cependant de remarquer que la variation de température observée $\Delta\theta_{obs}$ dans un calorimètre isopéribolique comprend, d'une part la variation $\Delta\theta$ résultant de la transformation étudiée et, d'autre part, un terme additionnel τ qui tient compte des "fuites thermiques" mentionnées précédemment et des productions parasites de chaleur (chaleur d'agitation du mélange réactionnel et chaleur dissipée par effet Joule dans la thermistance).

Nous aurons alors la relation :

$$\Delta\theta_{obs} = \Delta\theta + \tau \qquad (12)$$

La fig. 2 représente l'évolution caractéristique de la température θ_{obs} en fonction du temps t dans un calorimètre isopéribolique et situe les températures et temps intervenant dans la détermination de τ.

Hormis le cas des réaction très rapides on calcule généralement τ (durant la période principale) selon la méthode de Regnault, Pfaundler [21], transformée plus tard notamment par Jessup, Coops, Van Nes [22] et Wadsö [23]. Le principe de ce calcul repose sur la loi de Newton, relative à la transmission de chaleur, et qui permet d'écrire :

$$\tau = k \int_{t_b}^{t_d} (\theta_\infty - \theta_{obs})\, dt \qquad (13)$$

où k = constante de fuites thermiques (dépend des caractéristiques de construction du calorimètre).

θ_∞ = température d'équilibre entre le système et le thermostat (atteinte après plusieurs heures).

θ_{obs} = température observée du système, au temps t quelconque.

t_b = temps correspondant au début de la période principale.

t_d = temps correspondant à la fin de la période principale.

Mais en vertu de la définition de la valeur moyenne d'une fonction, (13) peut s'écrire :

$$\tau = k \cdot (\theta_\infty - \theta_m) \cdot \Delta t \qquad (14)$$

où θ_m = température moyenne pendant la période principale

$\Delta t = t_d - t_b$ = durée de la période principale.

La fig. 2 rend compte de l'équivalence des formules (13) et (14). Par ailleurs, on montre [21] et [22] que la constante k est donnée par :

$$k = \frac{g_i - g_f}{\theta_f - \theta_i} \qquad (15)$$

où g_i = pente à la température moyenne θ_i de la période initiale

g_f = pente à la température moyenne θ_f de la période finale

En outre, pour ne pas avoir à mesurer θ_∞ lors de chaque expérience, (opération longue) on exprime cette température en fonction de k, g_i et θ_i; ou g_f et θ_f en faisant usage de la loi de Newton au point i ou f de la courbe $\theta_{obs} = f(t)$. Par exemple, au point i, cette loi s'écrit :

$$g_i = (\theta_\infty - \theta_i) \quad \text{ou encore} \quad \theta_\infty = \frac{g_i}{k} + \theta_i \tag{16}$$

La relation (14) devient alors :

$$\tau = \left[g_i - k(\theta_m - \theta_i)\right] \cdot \Delta t \tag{17}$$

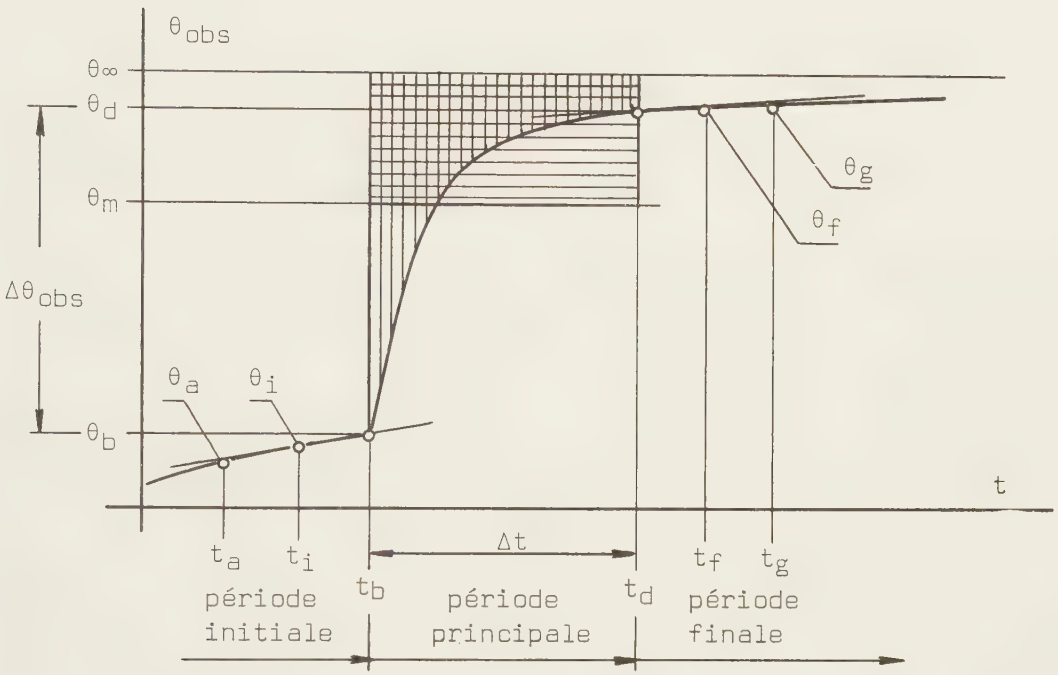


Fig.2 : Principe de détermination de τ dans le cas d'une réaction quelconque effectuée dans un calorimètre isopéribolique. Equivalence des surfaces hâchurées verticalement (formule 13) et horizontalement (formule 14) .

Pour plus d'exactitude il faudrait exprimer θ_∞ en fonction de g_b et θ_b ou g_d et θ_d puisqu'on effectue la correction τ entre θ_b et θ_d. Cependant, il est plus aisé de déterminer graphiquement g_i et g_f, aux températures θ_i et θ_f, ce qui n'entraîne d'ailleurs sur le résultat final qu'une très faible erreur.

En remplaçant τ par sa valeur dans (12) on obtient finalement :

$$\Delta\theta = \Delta\theta_{obs} - \left[g_i - k(\theta_m - \theta_i)\right] \cdot \Delta t \tag{18}$$

Comme τ peut également s'exprimer en fonction de g_f et θ_f, il s'ensuit que

$$\Delta\theta = \Delta\theta_{obs} - \left[g_f - k(\theta_m - \theta_f)\right] \cdot \Delta t$$

La méthode de détermination de θ_m sera exposée au paragraphe 4.2.4.3.

Dans le cas des transformations rapides (durée de la période principale inférieure à 5 min.) on procède à une correction plus simple. Comme le montre la fig 3, elle consiste à déterminer, sur le diagramme de $\theta_{obs} = f(t)$, une température

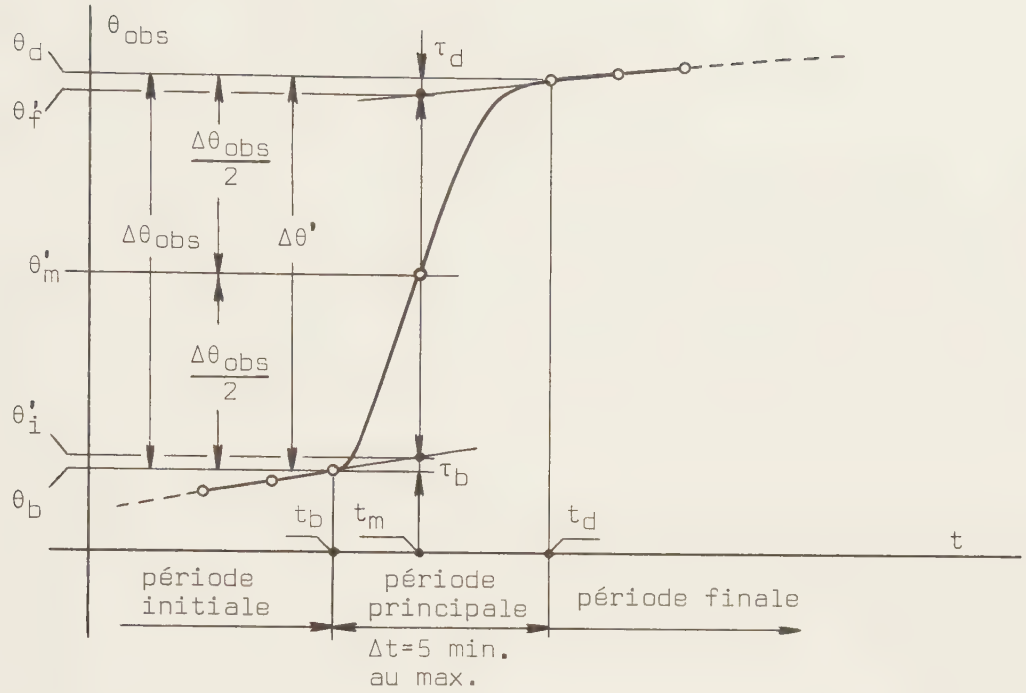


Fig.3 : Principe de détermination du terme correctif τ dans le cas d'une réaction rapide effectuée dans un calorimètre isopéribolique.

moyenne $\theta'_m = (\theta_b+\theta_d)/2 = \Delta\theta_{obs}/2$ et à faire passer une droite verticale par le point θ'_m. L'intersection de cette droite verticale avec les droites prolongeant les périodes initiale et finale détermine la variation de température $\Delta\theta'$ cherchée. Le terme correctif τ est formé de la somme de deux termes partiels $\tau_b + \tau_d = \tau$. Le premier correspond à l'application de la relation (13) entre t_b et t_m et dans laquelle $\theta_{obs} = \theta_b = C^{te}$; le second correspond à l'application de (12) entre t_m et t_d, avec $\theta_{obs} = \theta_d = C^{te}$. Ainsi, la correction globale τ s'obtient en considérant deux régimes de fuites thermiques constants fixés par les différences de température $\theta_\infty-\theta_b$ et $\theta_\infty-\theta_d$, alors qu'en réalité, les fuites thermiques sont fonction de la différence variable $\theta_\infty-\theta_{obs}$. En outre, la pondération des corrections partielles est déterminée par la valeur de θ'_m qui ne représente pas la valeur moyenne de $\theta_{obs}= f(t)$ entre t_b et t_d mais simplement la moyenne arithmétique de θ_b et θ_d.

Cependant, bien que partiellement arbitraire, cette méthode de correction donne des résultats satisfaisants qui le sont d'autant plus que la période principale est brève et tend vers une droite et que les pentes des périodes initiale et finale diffèrent peu l'une de l'autre.

Nous avons vu sous 4.2.4.1 c) que, pour suivre un effet thermique, on mesurait en fait des valeurs de résistance et non des températures. La relation entre la résistance R de la thermistance et la température mesurée θ s'obtient

en dérivant (8) par rapport à la température, ce qui donne :

$$\frac{dR}{d\theta} = - B \cdot \frac{R}{\theta^2} \qquad (20)$$

En remplaçant θ par θ_m et R par R_m, qui sont les valeurs moyennes de θ et R au cours de la période principale et en remarquant que les mesures de calibrage doivent être telles que les valeurs de θ_m, relatives à l'effet thermique étudié et à celui du calibrage, soient très voisines ($\theta_{mr} \cong \theta_{me} = Cte$), (20) devient :

$$\Delta\theta \div \frac{\Delta R}{R_m} \qquad (21)$$

Dans la suite de l'exposé, les températures et leurs variations seront donc exprimées en termes de résistance.

4.2.4.3. Détermination pratique de R_m, ΔR et Q_r.

a) Transformations lentes

Elles sont caractérisées par une période principale dont la durée peut atteindre 25 à 30 minutes. Dans ces conditions, R_m et ΔR sont déterminées par la méthode de Regnault-Pfaundler transformée, telle que nous l'avons exposée au paragraphe 4.2.4.2.

Dans ce but, on divise la durée de la période principale, délimitée par t_e et t_d sur la courbe $R_{obs}=f(t)$ (graphique N° 6), en plusieurs intervalles, a, b, c, ... On détermine graphiquement la valeur moyenne de la résistance au cours de chaque laps de temps a,b,c... La valeur de R_m au cours de la période principale est alors donnée par :

$$R_m = \frac{a \cdot R_{ma} + b \cdot R_{mb} + c \cdot R_{mc} + \ldots}{\Delta t} \qquad (22)$$

où $\Delta t = a + b + c + \ldots$ = durée de la période principale.

R_{ma}, R_{mb}, R_{mc} etc = valeur moyenne de la résistance durant chaque intervalle a, b, c ...

En terme de résistance, les expressions (18) et (19) s'écrivent :

$$\Delta R = \Delta R_{obs} - \left[g_i - k \cdot (R_m - R_i)\right] \cdot \Delta t \qquad (23)$$

$$\Delta R = \Delta R_{obs} - \left[g_f - k \cdot (R_m - R_f)\right] \cdot \Delta t \qquad (24)$$

Dans ces formules :

$g_i = \frac{\Delta R_i}{\Delta t_i}$ = pente moyenne de la période initiale au point t_i situé à mi-distance entre les temps t_a et t_b (graphe N° 6).

$g_f = \frac{\Delta R_f}{\Delta t_f}$ = pente moyenne de la période finale au point R_f situé à mi-distance entre les temps t_d et t_g (graphe N° 6).

$k = \frac{g_i - g_f}{R_f - R_i}$ = constante de fuite thermiques du calorimètre qui ne varie pas pour autant que la capacité calorifique de ce dernier ne change pas.

Remarque : pour augmenter la précision de la correction sur ΔR_{obs} il convient de choisir des intervalles $\overline{t_a\ t_b}$ et $\overline{t_d\ t_g}$ égaux et de l'ordre de deux minutes.

Enfin, en tenant compte de (21), la relation (11) devient :

$$Q_r = \alpha \cdot \left(\frac{\Delta R}{R_m} \right)_r \qquad (25)$$

b) Transformations rapides

Elles sont caractérisées par une période principale ne dépassant pas 5 minutes. Les mesures de calibrage peuvent également être assimilées à ce type de transformation. R_m' et $\Delta R'$ *) sont déterminés au moyen du graphe N° 7. On déduit de celui-ci que :

$$\Delta R' = R_f' - R_i' \qquad (26)$$

et

$$R_m' = R_f' + \frac{\Delta R'}{2} = R_i' - \frac{\Delta R'}{2} \qquad (27)$$

En tenant compte de (21), (11) s'écrira :

$$Q_r' = \alpha \cdot \left(\frac{\Delta R'}{R_m'} \right)_r \qquad (28)$$

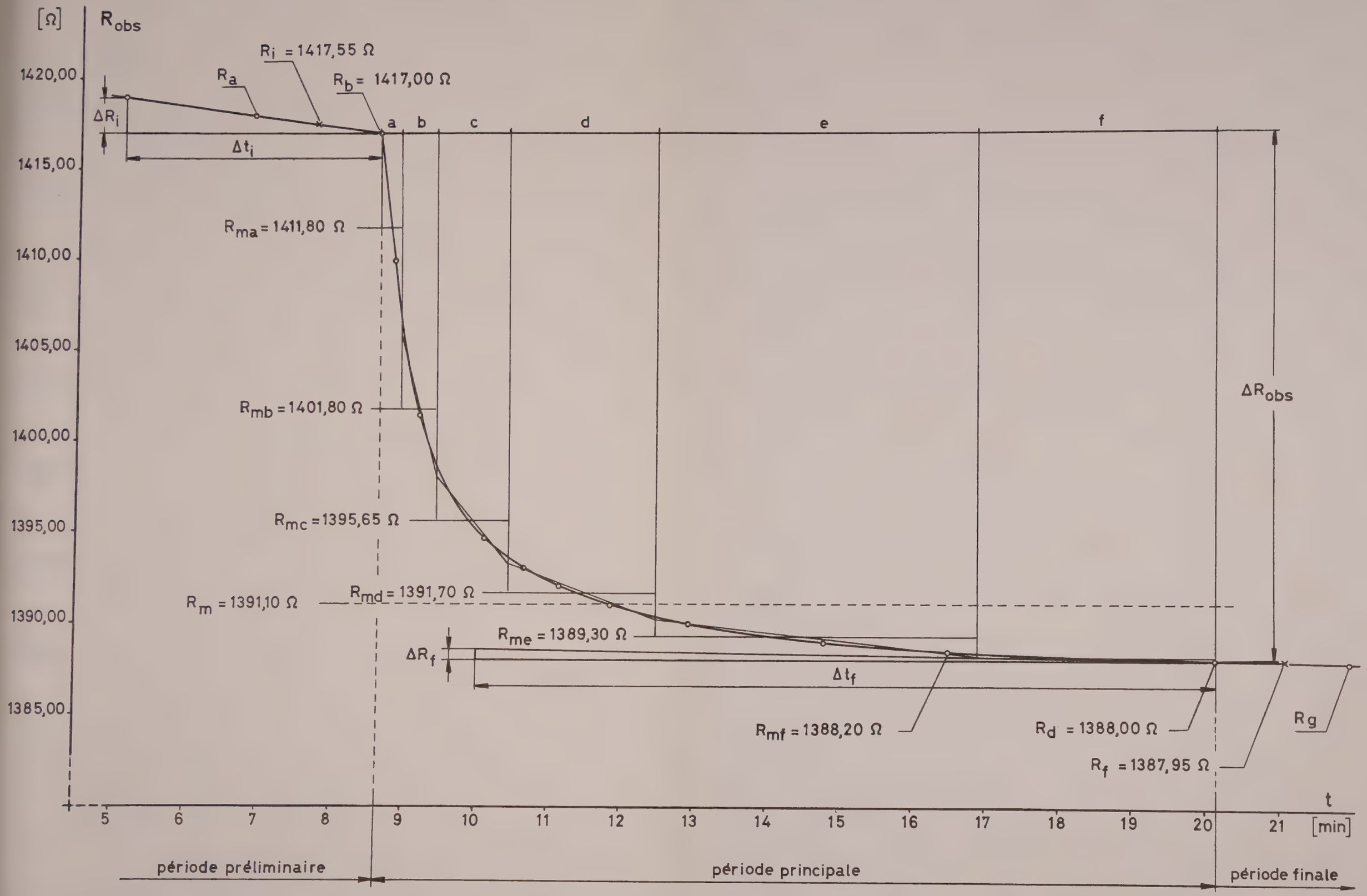
4.2.4.4 Exemple de détermination de l'effet thermique d'une réaction lente

Soit à déterminer l'effet thermique de l'interaction du IC1 avec le mési-

*) On distinguera les symboles se rapportant aux transformations rapides des mêmes symboles utilisés dans le cas des transformations lentes, par le signe "prime".

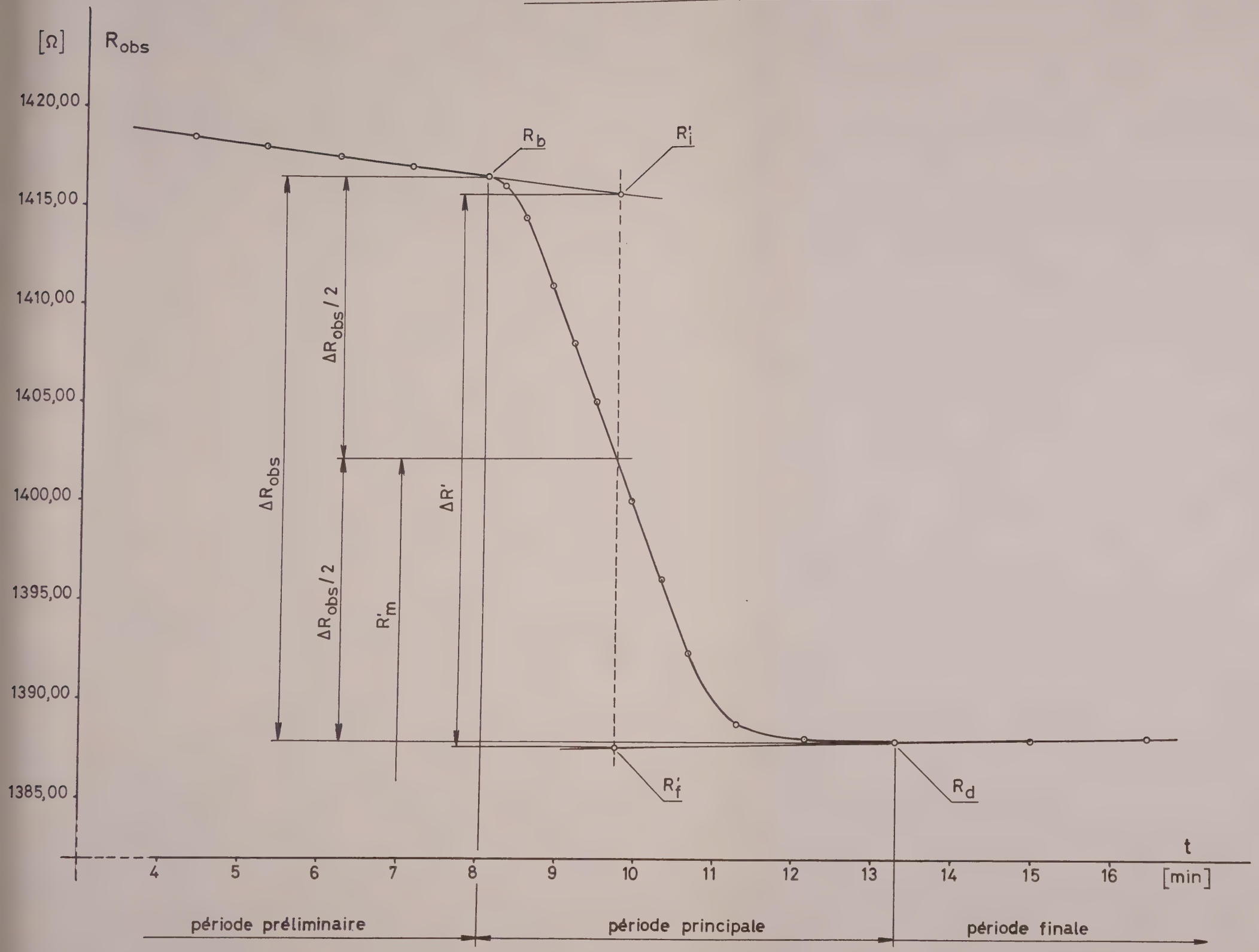
MESURE DE LA CHALEUR Q_r MISE EN JEU AU COURS DE L'INTERACTION DU MESITYLENE ET DU ICl DANS LE CCl_4 ; $X_{ICl} = 0,7$; $\theta = 35°C$

Graphe N°6



Graphe N° 7

DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE CALIBRAGE α RELATIVE A LA CHALEUR Q_r MISE EN JEU AU COURS DE L'INTERACTION DU MESITYLENE ET DU ICl DANS LE CCl_4 ; $X_{ICl} = 0,7$; $\theta = 35°C$



tylène dans le CCl_4, pour la fraction molaire initiale du ICl $X_{ICl} = 0,7$, à la température de mesure $\theta = 35^{\circ}C$.

Les réactifs sont introduits dans le calorimètre comme indiqué sous 4.2.4.1; il faudra donc tenir compte de la chaleur de dissolution du mésitylène dans le CCl_4.

a) Détermination de l'effet thermique total

Il s'agit de l'interaction du ICl et du mésitylène dans le CCl_4 et de la dissolution du mésitylène dans le CCl_4.

La courbe $R_{obs} = f(t)$ est représentée sur le graphe N°6. On en tire les valeurs suivantes :

$$g_i = \frac{\Delta R_i}{\Delta t_i} = -\frac{2,06}{3,55} = -0,580\ \Omega/min;$$

$$g_f = \frac{\Delta R_f}{\Delta t_f} = -\frac{0,6}{10,15} = -0,059\ \Omega/min;$$

$R_i = 1417,55\ \Omega$; $R_f = 1387,95\ \Omega$;

$\Delta R_{obs} = R_C - R_B = 1388,00 - 1417,00 = -29,00\ \Omega$; $\Delta t = 11,50$ min.

$$R_m = \frac{0,30 \cdot 1411,8 + 0,50 \cdot 1401,8 + 1,00 \cdot 1395,65 + 2,05 \cdot 1391,70 + \ldots}{11,50} \qquad (20)$$

$R_m = 1391.10\ \Omega$

$$\Delta R = -29,00 - \left[0,580 - \frac{-0,580 + 0,059}{1387,95 - 1417,55} \cdot (1391,10 - 1417,55)\right] \cdot 11,50 \qquad (22)$$

$\Delta R = -27,68\ \Omega$

b) Détermination de la constante de calibrage

La quantité de chaleur dissipée dans la résistance de calibrage est donnée par :

$$Q_e = \frac{R_c \cdot i_c \cdot t_c}{4,184} \quad cal. \qquad (25)$$

où R_e = résistance de calibrage

i_e = courant traversant la résistance de calibrage

t_e = durée de passage du courant dans la résistance de calibrage

4,184 joules = 1 calorie.

Pour l'expérience décrite sous a) nous choisissons après un essai les valeurs :

$$t_e = 160 \text{ sec. et } i_e^2 = 10^{-2} A^2$$

D'autre part, la valeur de R_e mesurée juste avant le calibrage vaut :

$$R_e = 49,7195 \ \Omega$$

De la courbe $R_{obs} = f(t)$ du graphe N° 7 on déduit les données suivantes :

$R_i' = 1415,60 \ \Omega$; $R_f = 1387,90 \ \Omega$;

$$\Delta R' = 1387,90 - 1415,60 = - 27,70 \ \Omega \qquad (16)$$

$$R_m' = \frac{-27,70}{2} + 1387,90 = 1401,75 \ \Omega \qquad (17)$$

$$\frac{\Delta R'}{R_m'} = \frac{-27,70}{1401,75} = - 19,7610 \cdot 10^{-3} \qquad (13)$$

$$-Q_e' = \frac{49,7195 \cdot 10^{-2} \cdot 160}{4,184} = 19,0132 \text{ cal.} \qquad (25)$$

Le signe négatif est introduit devant Q_e', car le calibrage simule une réaction exothermique.

$$\alpha = \frac{-19,0132}{-19,7610} \cdot 10^3 = + 9,6216 \cdot 10^3 \qquad (18)$$

L'effet total, qui est exothermique, vaut alors :

$$Q_r = 9,6216 \cdot 10^3 \cdot \frac{(-27,68)}{1390,67} = - \underline{19,10 \text{ cal.}} \qquad (24)$$

c) Détermination de la chaleur de dissolution du mésitylène dans le CCl_4

Pour connaître cette chaleur de dissolution Q_D on introduit dans l'ampoule et dans le réacteur les mêmes quantités de mésitylène et de CCl_4 respectivement, que celles utilisées lors de la mesure de l'effet thermique total. Le relevé des courbes R = f(t) relatives à la dissolution et au calibrage ainsi que les calculs s'effectuent comme on l'a indiqué à propos de l'effet thermique total. L'expérience montre que cette dissolution est endothermique. La quantité de chaleur correspondante vaut : $Q_D = +0,78$ cal.

d) Détermination de l'effet thermique net de l'interaction du ICl et du mésitylène dans le CCl_4.

L'effet thermique net q_r est donné par :

$$q_r = Q_r - Q_D = - 19,10 - 0,78 = - 19,88 \text{ cal.}$$

q_r = - 19,88 cal. pour $6,862 \cdot 10^{-3}$ mole de ICl.

La variation d'enthalpie ΔH_r rapportée à une mole de ICl vaut :

$$\Delta H_r = - \frac{19,88}{6,862} \cdot 10^3 = - \underline{2897 \text{ cal./mole de ICl}}$$

4.2.4.5 Résultats

Le graphique N° 8 donne la variation d'enthalpie ΔH_r due à l'interaction du ICl et du mésitylène dans le CCl_4 en fonction de la fraction molaire initiale X_{ICl} du ICl, à 25 et 35°C. On constate un maximum de ΔH_r pour X_{ICl} = 0,5.

Ce résultat semble corroborer les conclusions d'Andrew et Keefer [5] quant à la formation d'un complexe ICl-Mésitylène de composition 1:1. Il ne concorde pas en revanche avec les résultats obtenus par les mesures d'indice de réfraction et de constante diélectrique.

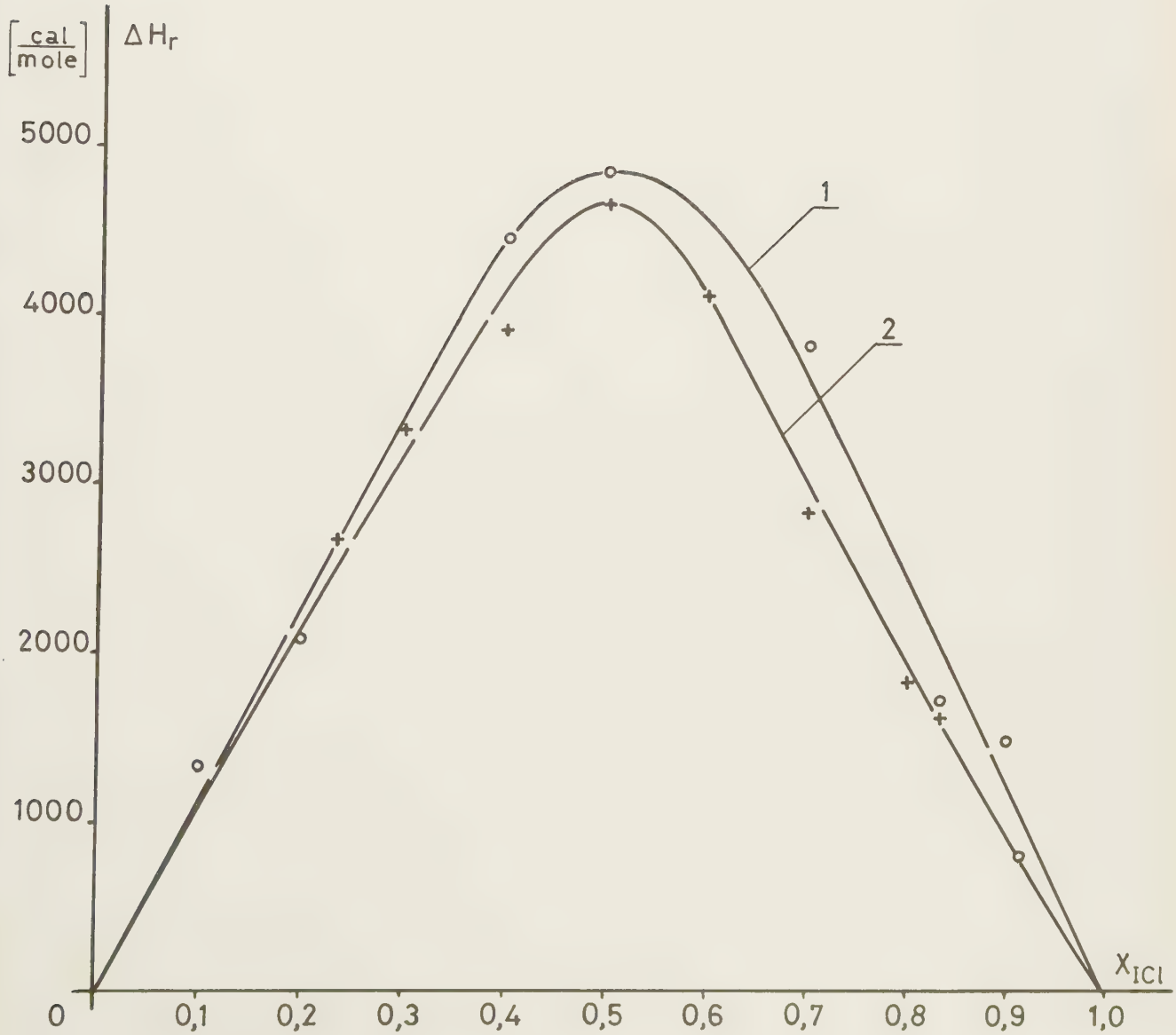
On remarque en outre une différence de l'ordre de 170 cal. entre les valeurs de ΔH_r à 25 et 35°C pour X_{ICl} = 0,5, qui sont respectivement -4850 cal. et -4680 cal.

Graphe N°8

VARIATION D'ENTHALPIE ΔH_r DUE A L'INTERACTION DU ICl ET DU MESITYLENE EN SOLUTION DANS LE CCl_4 EN FONCTION DE LA FRACTION MOLAIRE INITIALE X_{ICl} DU ICl

(les valeurs de ΔH_r sont rapportées à une mole de ICl)

1) $\theta = 25\,^{\circ}C$; 2) $\theta = 35\,^{\circ}C$



Chapitre 5. MISE EN EVIDENCE D'UNE EVENTUELLE FORME IONIQUE DES COMPLEXES IDENTIFIES

5.1 Introduction

Kortüm [17] a trouvé pour la réaction de dissociation du complexe benzène-iode, dans le benzène (ArH) :

$$ArH\text{-}I^{+\delta}\cdots I^{-\delta} \quad \underset{}{\overset{K_d}{\rightleftharpoons}} \quad ArH\text{-}I^{+} + I^{-}$$

une constante de dissociation $K_d = 4 \cdot 10^{-22}$ équivalent-g $\cdot \ell^{-1}$ correspondant à une valeur de conductivité $\kappa = 10^{-14}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$

Or, dans le cas des complexes que nous étudions, les acides de Lewis ICl et IBr présentent un moment de dipôle non négligeable à l'état de vapeur (par exemple $\mu_{ICl} = 0{,}8$ D) et en solution dans le CCl_4, les valeurs sont nettement supérieures ($\mu_{ICl} = 1{,}50$ D) alors que pour l'iode dans le CCl_4, le moment de dipôle est pratiquement nul. On pourrait donc s'attendre à trouver des valeurs de conductivité plus élevées que celles indiquées par Kortüm.

Cependant, selon Andrew et Keefer, la réaction secondaire (b) p.1, fournit un acide halogéné, capable de participer à la conductibilité globale du mélange réactionnel. Il faut, par conséquent, envisager deux possibilités :

a) La réaction secondaire est très lente par rapport à la durée des mesures de conductibilité des solutions étudiées. Dans ces conditions, en faisant usage de la méthode des variations continues, les valeurs de κ en fonction de la proportion des réactifs doivent passer par un maximum pour X_{ICl} correspondant à la composition du complexe, si ce dernier se dissocie. En outre, ces valeurs de conductivité doivent être stables en fonction du temps.

b) La durée de la réaction secondaire est du même ordre de grandeur que celle des mesures de conductibilité. Dans ce cas, la concentration du complexe éventuellement dissocié ainsi que celle de l'acide halogéné varient en fonction du temps. On doit alors s'attendre à des valeurs très dispersées de κ et la dissociation éventuelle des complexes ArH·YZ ne peut pas être vérifiée par conductimétrie.

5.2 Partie expérimentale

Les mesures de conductibilité exigent que l'on prenne les mêmes précau-

tions que celles qui sont décrites au début du paragraphe 4.2.

5.2.1. Systèmes étudiés

Nous avons examiné les systèmes suivants :

a) ICl, réagissant avec le benzène, le toluène, le p-xylène et le mésitylène sous forme de solutions équimolaires 0,5 M de l'interhalogène et des hydrocarbunes aromatiques dans le CCl_4.

b) IBr, réagissant avec le benzène, le toluène, le p-xylène et le mésitylène, sous forme de solutions équimolaires 0,1 M de l'interhalogène et des hydrocarbunes aromatiques dans le CCl_4.

5.2.2. Mesures de conductibilité

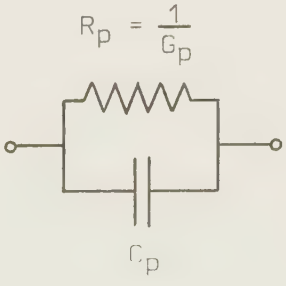
L'éventualité d'une ionisation des complexes ArH·Y-Z a été vérifiée à 20°C (±0,02) et à la fréquence de 1000 Hz pour 10 valeurs de fraction molaire X_{ICl} et X_{IBr} comprise entre zéro et l'unité. Les solutions de complexe ont été préparées comme nous l'avons décrit pour les mesures d'indice de réfraction sous 4.2.2.

Le graphe N° 9 montre l'importante dispersion des valeurs de κ en fonction de la composition des solutions étudiées. En outre, les courbes 4 et 5 font ressortir les variations de κ en fonction du temps pour le système ICl-Mésitylène. Relevons également qu'au-dessous d'une certaine valeur de X_{ICl} et X_{IBr}, la conductivité des mélanges réactionnels était trop faible pour pouvoir être mesurée avec notre pont d'impédance. Parmi les systèmes IBr + ArH étudiés, seule l'interaction du benzène et du IBr a pu être détectée.

5.2.3. Exemple de calcul de conductivité

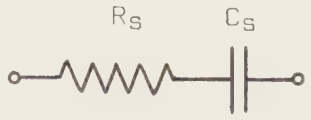
Le pont d'impédance dont nous disposons permet soit de mesurer directement la conductance G_p de la solution soit de déterminer cette conductance à partir de la mesure de la capacité C_s de la solution dans la cellule de mesure.

Si l'on mesure G_p, la solution dans la cellule peut être représentée par le schéma électrique équivalent :



qui présente un facteur de pertes diélectriques $D = \frac{1}{\omega \cdot C_p \cdot R_p}$ où ω est la pulsation du courant alternatif traversant le circuit.

Si l'on mesure C_s, la solution dans la cellule est représentée par le schéma électrique équivalent :



qui présente un facteur de pertes diélectriques $D = \omega \cdot C_s \cdot R_s$ où $\omega = 2\pi f$ est la pulsation du courant alternatif traversant le circuit et f la fréquence.

On passe de l'une de ces formules à l'autre par la relation approximative :

$$G_p \simeq \omega \cdot D \cdot C_s$$

Dans le cas de nos solutions la sensibilité du pont est meilleure lorsqu'on mesure C_s plutôt que G_p.

Exemple : Calcul de la conductivité d'une solution de ICl+Mésitylène 0,5 M dans le CCl_4, dont $X_{ICl} = 0,7$.

Constante de la cellule $K = 2,654 \cdot 10^{-2}$ cm^{-1}

$C_s = 9,85 \cdot 10^{-12}$ Farad; $D = 2,5 \cdot 10^{-3}$

Fréquence $f = 10^3$ Hz d'où $\omega = 2 \cdot \pi \cdot 10^3$

$$G_p = 2 \cdot \pi \cdot 10^3 \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} \cdot 9,85 \cdot 10^{-12} = \underline{154,6 \cdot 10^{-12}\ \Omega^{-1}}$$

$$\kappa = G_p \cdot K = 154,6 \cdot 10^{-12} \cdot 2,654 \cdot 10^{-2} = \underline{4,1 \cdot 10^{-12}\ \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}}$$

Graphe N°9

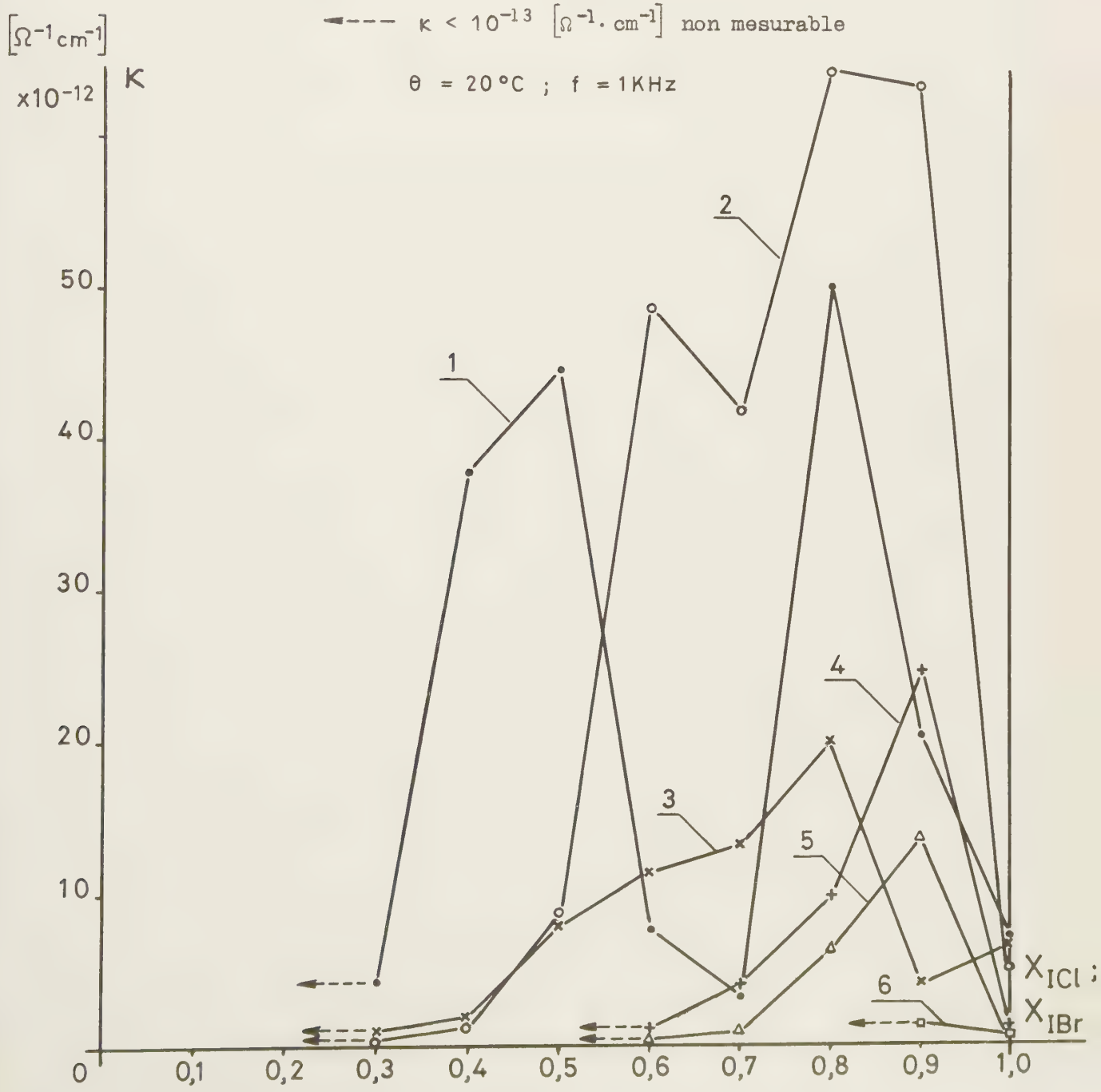
CONDUCTIVITE DES SOLUTIONS DE ICl ET IBr + HYDROCARBURE AROMATIQUE DANS LE CCl_4 EN FONCTION DE LA FRACTION MOLAIRE INITIALE X_{ICl} ET X_{IBr}

1) Benzène +ICl, 0,5 M ; 2) Toluène +ICl, 0,5 M

3) Xylène +ICl, 0,5 M ; 4) Mésitylène +ICl, 0,5 M

5) Mésitylène +ICl, 0,5 M, relevée 10 min. après 4)

6) Benzène +IBr, 0,1 M



Chapitre 6. TENTATIVE DE DETERMINATION DE LA VARIATION D'ENTHALPIE ET DE LA CONSTANTE D'EQUILIBRE RELATIVES A LA FORMATION DU COMPLEXE ICl·MESITYLENE

6.1 Introduction

Andrews et Keefer ont montré, par certains de leurs travaux [20], que l'interaction du ICl et du mésitylène ne s'arrêtait pas à la formation du complexe ICl·Mésitylène (ICl·Més) mais qu'elle se poursuivant en donnant de l'iodomésitylène (I-Més). Ils ont proposé, pour cette transformation, le mécanisme suivant :

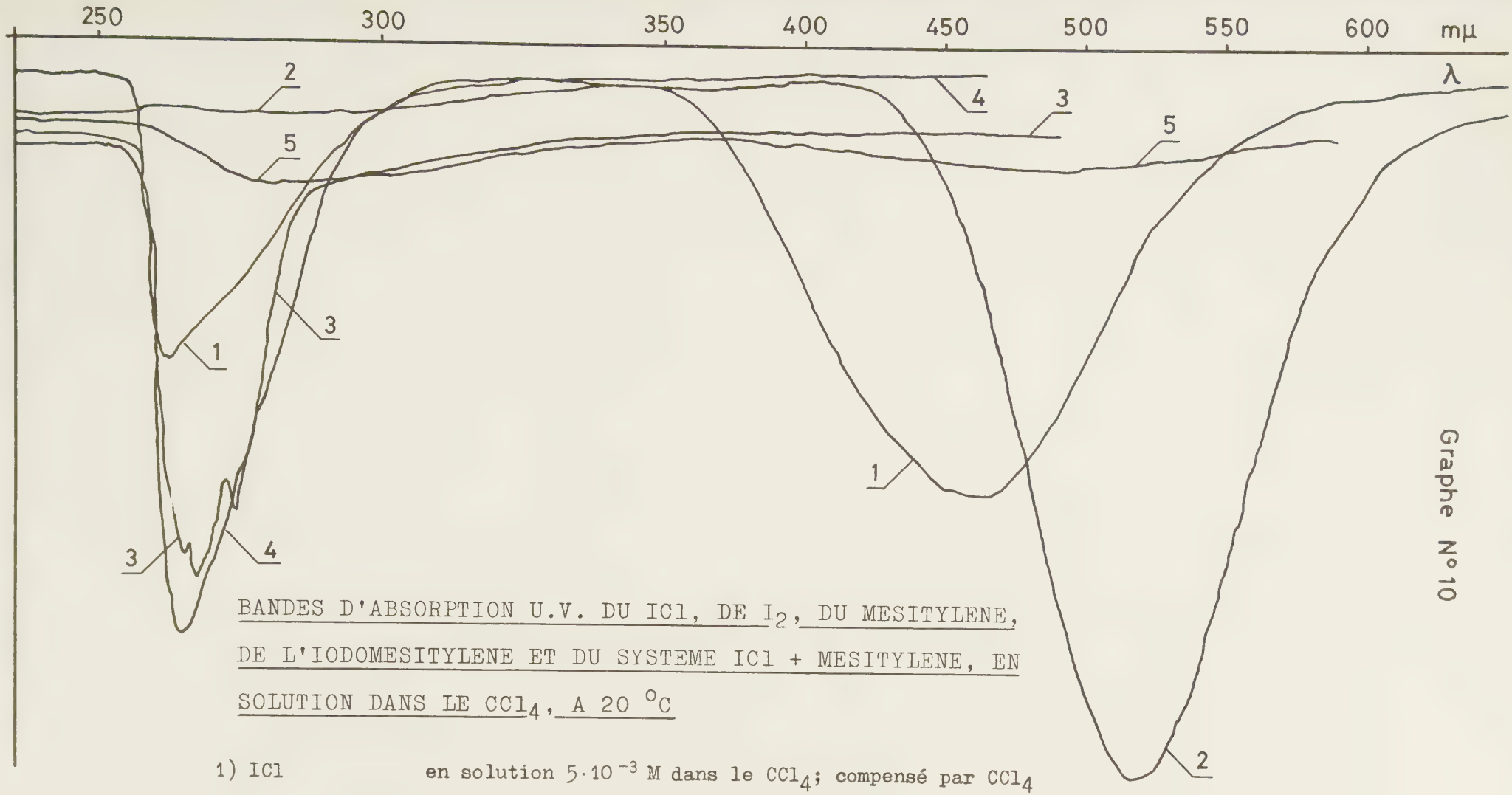
$$ICl + \text{Mésitylène} \underset{}{\overset{K_c}{\rightleftharpoons}} ICl\cdot\text{Mésitylène} \qquad (26)$$

$$ICl\cdot\text{Mésitylène} + 2ICl \longrightarrow \text{I-Mésitylène} + HCl + 2ICl \qquad (27)$$

Pour vérifier la formation d'iodomésitylène, nous avons effectué une analyse chromatographique en phase gazeuse des solutions étudiées et relevé quelques spectres d'absorption, dans l'ultraviolet et le visible, de ces mêmes solutions. Le premier de ces tests s'est avéré négatif et l'analyse spectroscopique n'a pas fourni un résultat absolument certain, le mésitylène, le ICl et le composé correspondant probablement à l'iodomésitylène absorbant dans la même région du spectre (dans un intervalle de 5 mμ) comme le montre le diagramme N° 10.

Nous avons alors tenté de préparer l'iodomésitylène dans les conditions de concentration et de proportion correspondant à celles qui avaient été adoptées pour déterminer la composition du complexe par la méthode Job appliquée à la calorimétrie. Dans ce but, on a mélangé deux solutions équimolaires 0,1M de ICl et de mésitylène dans le CCl_4 qu'on a ensuite laissé reposer pendant 12 h, à 25°C et à l'abri de la lumière. Après extraction et recristallisation, nous avons obtenu, comme l'indique la littérature pour l'iodomésitylène [20], un produit cristallin sous forme d'aiguilles fines et blanches dont le point de fusion se situe entre 29 et 30°C.

La détermination de la constante d'équilibre K_c et de la variation d'enthalpie ΔH_c accompagnant la formation du complexe, par les méthodes calorimétriques [13] et diélectriques [10] pouvaient paraître dès lors inopportunes puisque ces dernières ne sont applicables, en principe, que lorsqu'une réaction donne lieu à un complexe (stable) en équilibre uniquement avec les composés qui lui ont donné naissance.



Graphe N° 10

BANDES D'ABSORPTION U.V. DU ICl, DE I_2, DU MESITYLENE, DE L'IODOMESITYLENE ET DU SYSTEME ICl + MESITYLENE, EN SOLUTION DANS LE CCl_4, A 20 °C

1) ICl en solution $5 \cdot 10^{-3}$ M dans le CCl_4; compensé par CCl_4

2) I_2 " " $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ M " " " ; " " "

3) Mésitylène " " $3{,}5 \cdot 10^{-4}$ M " " " ; " " "

4) Iodomésitylène " " 10^{-3} M " " " ; " " "

5) ICl 10^{-3} M + Mésitylène $5 \cdot 10^{-3}$ M en solution dans le CCl_4; compensé par Mésitylène $2{,}5\ 10^{-3}$ M dans le CCl_4

Spectrographe Perkin-Elmer 402

Toutefois, en recherchant des concentrations et des proportions adéquates des deux réactifs - faible concentration de ICl et grand excès de mésitylène - il devait être possible de ralentir considérablement la formation d'iodomésitylène selon la réaction (27) et par là-même, d'obtenir les grandeurs thermodynamiques cherchées.

Afin de déterminer la quantité d'iodomésitylène formé dans un laps de temps d'une dizaine de minutes - durée moyenne d'une mesure calorimétrique ou diélectrique - nous avons procédé à une brève étude cinétique*) d'une série de mélanges réactionnels aux concentrations et proportions différentes de réactifs.

6.2. Tentative de détermination de K_C et ΔH_C par calorimétrie

6.2.1. Système étudié.

Notre étude cinétique nous a conduit à retenir finalement les conditions expérimentales suivantes :

à 25°C, adjonction de 0,5 ml d'une solution 0,5 M de ICl dans le CCl_4 à des volumes de solution 5 M de mésitylène dans le CCl_4 compris entre 15 et 100 ml. Pour la raison invoquée dans la remarque de la p.10 , les volumes de solution de mésitylène ont été complétés à 100 ml avec du CCl_4.

Les excès de mésitylène par rapport au ICl varient ainsi de 300:1 à 2000:1 [mole de Més:Mole de ICl] respectivement et dans ces conditions, le complexe ICl·Més se transforme en iodomésitylène à raison de 1,5% au plus, à 25°C.

6.2.2. Principe de la méthode

La méthode calorimétrique permet de déterminer simultanément K_C et ΔH_C accompagnant la formation d'un complexe pour autant que ce dernier soit stable, c'est-à-dire qu'il ne réalise un équilibre qu'avec les réactifs qui lui ont donné naissance selon la réaction :

$$A + D \underset{}{\overset{K_C}{\rightleftharpoons}} AD$$

où A = accepteur d'électrons ICl

D = donneur d'électrons Mésitylène

AD = complexe ICl·Més.

*) Celle d'Andrews et Keefer [20] ne nous permettant pas de faire cette détermination avec précision dans le laps de temps envisagé.

On remarquera qu'en choisissant les proportions et concentrations de mésitylène et de ICl indiquées sous 6.2.1, la formation d'iodomésitylène est suffisamment lente pour que l'on puisse considérer la condition énoncée ci-dessus, comme pratiquement réalisée.

Nous avons alors à l'équilibre :

$$K_C = \frac{c}{(\frac{a}{V} - c)\cdot(\frac{d}{V} - c)} \qquad (28)$$

où c = concentration du complexe à l'équilibre $[mole\cdot\ell^{-1}]$

a = nombre de moles de A(ICl) introduites dans le réacteur

d = nombre de moles de D(Més) introduites dans le réacteur

V = volume total de mélange réactionnel A + D + dissolvant $[\ell]$

Soit Q [cal], la quantité nette de chaleur*) mise en jeu pour former le complexe atteignant, à l'équilibre, la concentration c inconnue. Soit encore ΔH_C $[cal.mole^{-1}]$ la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'une mole de complexe. Il vient :

$$Q = c\cdot V\cdot \Delta H_C \qquad (29)$$

En désignant par h $[cal.mole^{-1}]$, la chaleur Q rapportée à une mole de A introduite dans le réacteur, en présence d'un excès de D, la relation (29) devient :

$$Q = c\cdot V\cdot \Delta H_C = h\cdot a \qquad (30)$$

En combinant (30) et (28) on obtient :

$$K_C = \frac{h\cdot V\cdot \Delta Hc}{d\cdot\left[\Delta H_C^2 - \Delta H_C\cdot h - \Delta H_C\cdot h\cdot\frac{a}{d} + h^2\cdot\frac{a}{d}\right]} \quad [\ell\cdot mole^{-1}] \qquad (31)$$

Si l'on introduit dans cette relation deux séries de valeurs h_1, a_1, d_1, V_1 et h_2, a_2, d_2, V_2 provenant de deux mesures effectées avec des proportions différentes de ICl et de Més, on obtient un système de deux équations à deux inconnues. En outre, pour une réaction donnée, se déroulant à une température dé-

*) déduction faite de la chaleur de dilution du ICl dans le CCl_4.

terminée, ΔH_c et K_c sont des constantes ce qui permet d'écrire :

$$K_c = \frac{h_1 \cdot V_1 \cdot \Delta H_c}{d_1\left[\Delta H_c^2 - \Delta H_c \cdot h_1 - \Delta H_c \cdot h_1 \cdot \frac{a_1}{d_1} + h_1^2 \frac{a_1}{d_1}\right]} =$$

$$= \frac{h_2 \cdot V_2 \cdot \Delta H_c}{d_2\left[\Delta H_c^2 - \Delta H_c \cdot h_2 - \Delta H_c \cdot h_2 \cdot \frac{a_2}{d_2} + h_2^2 \cdot \frac{a_2}{d_2}\right]}$$

La résolution par rapport à ΔH_c aboutit à une équation du second degré :

$$A \cdot \Delta H_c^2 + B \cdot \Delta H_c + C = 0 \qquad (32)$$

où $A = h_2 V_2 d_2 - h_1 \cdot V_1 \cdot d_2$

$B = \left[h_2 \cdot V_2 (d_1 \cdot h_1 + a_1 \cdot h_1) - h_1 \cdot V_1 (d_2 h_2 + a_2 h_2)\right]$

$C = h_2 \cdot V_2 \cdot h_1^2 \cdot a_1 - h_1 \cdot V_1 \cdot h_2^2 \cdot a_2$

Connaissant ΔH_c on déduit K_c de l'expression (31).

En effectuant le même calcul avec deux autres séries de valeurs h_3, a_3, d_3, V_3 et h_4, a_4, d_4, V_4 on devrait obtenir les mêmes valeurs de ΔH_c et K_c. Les exemples de résultats consignés dans le tableau N° 1 montrent que ce n'est pas le cas et les différences observées ont pour origine les erreurs expérimentales commises dans l'estimation des variables h, a, d et V.

Tableau N° 1 : Valeurs de ΔH_c et K_c obtenues à partir de quatre séries de mesures de h, a, d et V utilisées deux à deux dans l'éq.(32).

Indice	h	a	d	V	ΔH_c	K_c
	kcal·mole^{-1}	mole	mole	ℓ	kcal·mole^{-1}	ℓ·mole^{-1}
1	-4,442	$0,249 \cdot 10^{-3}$	$500 \cdot 10^{-3}$	$100,50 \cdot 10^{-3}$	-4,79	2,57
2	-4,141	$0,244 \cdot 10^{-3}$	$250 \cdot 10^{-3}$	$100,49 \cdot 10^{-3}$		
3	-3,912	$0,255 \cdot 10^{-3}$	$75 \cdot 10^{-3}$	$100,51 \cdot 10^{-3}$	-4,60	7,61
4	-4,499	$0,227 \cdot 10^{-3}$	$571 \cdot 10^{-3}$	$100,45 \cdot 10^{-3}$		

Pour obtenir les valeurs de ΔH_c et K_c les plus représentatives de l'ensemble des mesures de h, a, d et V, nous ferons usage d'une méthode de minimisation dont le principe est brièvement exposé ci-après.

Mettons l'équation (31) sous la forme suivante :

$$\Delta H_c^2 - \Delta H_c \cdot h \cdot (1 + \frac{a}{d} + \frac{V}{K_c \cdot d}) + h^2 \cdot \frac{a}{d} = f(\Delta H_c, K_c, h, a, d, V) = 0$$

Introduisons dans cette relation les n séries de valeurs de h,a,d,V consignés dans le tableau N° 2, p.28 et effectuons la somme des carrés des polynômes ainsi obtenus :

$$f(\Delta H_c, K_c, h_1, a_1, d_1, V_1)^2 + f(\Delta H_c, K_c, h_2, a_2, d_2, V_2)^2 +$$

$$+ f(\Delta H_c, K_c, h_3, a_3, d_3, V_3)^2 + \ldots$$

ou sous une forme générale :

$$\sum_{i=1}^{n} \left[\Delta H_c^2 + \Delta H_c \cdot h_i \cdot (1 + \frac{a_i}{d_i} + \frac{V_i}{K_c \cdot d_i}) + h_i^2 \cdot \frac{a_i}{d_i} \right]^2 \qquad (33)$$

Du fait des erreurs expérimentales inhérentes aux variables h, a, d et V, cette expression ne peut pas être annulée. La méthode de minimisation consiste

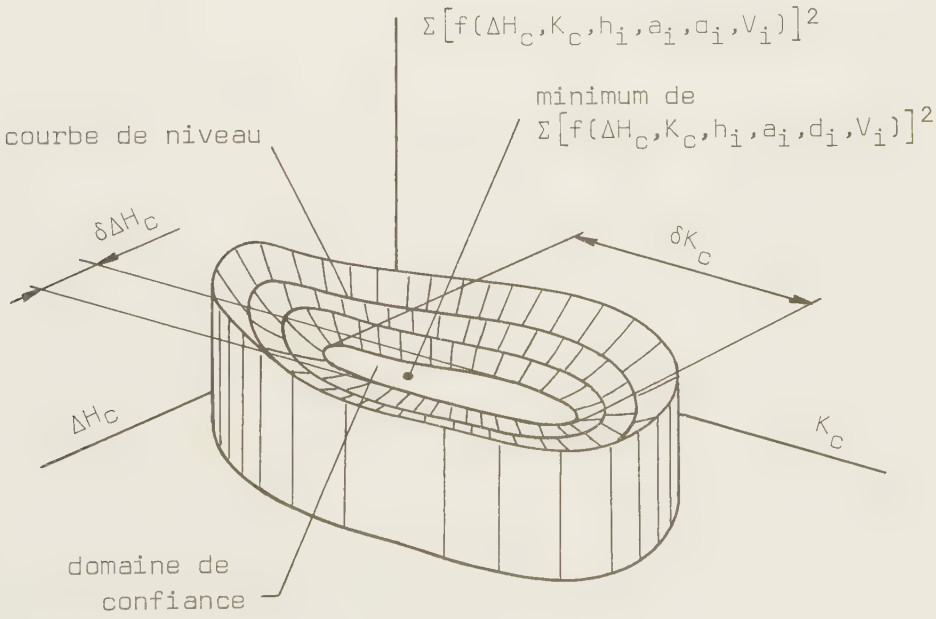


Fig.4 : Croquis illustrant, dans l'espace, la surface représentative de l'expression $\Sigma[f(\Delta H_c, K_c, h_i, a_i, d_i, V_i)]^2$ en fonction de ΔH_c et K_c.

alors à rechercher le couple de valeurs de ΔH_c et K_c qui rende minima la somme exprimée par (33). Pour limiter cette recherche, effectuée par un ordinateur au moyen d'un programme de minimisation approprié,*) on détermine le domaine plausible des valeurs de ΔH_c et K_c en dressant un tableau, analogue au tableau N° 1, comprenant toutes les séries de valeurs de h, a, d, V prises deux à deux.

La fig. 4 illustre la surface dans l'espace, représentative de l'expression $\Sigma[f(\Delta H_c, K_c, h_i, a_i, d_i, V_i)]$ en fonction de ΔH_c et K_c. Au point d'altitude minima de cette surface, correspondent les valeurs les plus probables des constantes ΔH_c et K_c cherchées.

6.2.3. Résultats

Les résultats de mesure sont consignés dans le tableau N° 2 et les grandeurs cherchées ont pour valeurs, à 25°C :

ΔH_c = - 4,45 K cal/mole de complexe formé

K_c = 8,63 $\ell \cdot mole^{-1}$

On en déduit les valeurs correspondantes de ΔG et ΔS :

ΔG = -1280 cal·mole (valeur sensiblement égale à celle de ΔG^o)

ΔS = -10,6 cal·mole.°K

Tableau N° 2 : Résultats expérimentaux permettant de calculer simultanément ΔH_c et K_c

d	a	h**)	V
mole Més	mole ICl	kcal/mole ICl	mℓ
$75 \cdot 10^{-3}$	$0{,}255 \cdot 10^{-3}$	- 3,91	100,51
200 "	0,133 "	- 3,95	100,26
250 "	0,244 "	- 4,14	100,49
300 "	0,248 "	- 4,39	100,49
500 "	0,249 "	- 4,44	100,50
571 "	0,227 "	- 4,50	100,45

*) Library programme N°D506 "Minuit"CERN, Genève : Package of programme to minimize function of n variable. Ce programme a été adapté pour nos besoins par R. Morel, Institut de stat.math. Université de Genève.

**)Les valeurs de h ont été déterminées en tenant compte de la chaleur de dilution de ICl dans le CCl_4.

L'estimation des erreurs sur ΔH_c et K_c fera l'objet d'une étude séparée. Nous n'indiquerons donc ici que l'erreur sur h qui est de ± 0,03 cal.

Ces résultats montrent que la valeur de ΔH_c déterminée par calorimétrie est voisine de celle obtenue par spectroscopie, soit -4,68 Kcal·mole [8]. Par contre, notre valeur de K_c est environ deux fois plus élevée que celles qui résultent de mesures spectroscopiques, soit 3,7 $\ell \cdot mole^{-1}$ [8] et 4,59 $\ell \cdot mole^{-1}$ [9].

6.3 Détermination de la variation d'enthalpie accompagnant la formation d'iodomésitylène.

En faisant l'hypothèse simplificatrice qu'en présence d'un important excès de ICl, le mésitylène est complètement transformé en iodomésitylène (I-Més), selon les réactions (26) et (27) p.23 , on peut se faire une idée de la variation d'enthalpie ΔH_1 correspondant à cette transformation. En soustrayant ΔH_c de ΔH_1, on obtient alors la variation d'enthalpie ΔH_2 résultant de la formation d'une mole de I-Més à partir d'une mole de complexe.

Si l'on fait réagir, à 25°C, $2,54 \cdot 10^{-3}$ mole de ICl avec $0,243 \cdot 10^{-3}$ mole de mésitylène dans 100 ml de CCl_4, ce qui représente un excès d'environ 10:1 (le plus important que nous ayons envisagé) nous obtenons :

ΔH_1 = 8,35 Kcal/mole de I-Més formé à partir d'une mole de Més.

et sachant que ΔH_c = -4,45 Kcal/mole de complexe formé.

$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_c = -8,35-(-4,45)$ = -3,90 Kcal/mole de I-Més formé à partir d'une mole de complexe.

Ce résultat, bien qu'approximatif (puisqu'en augmentant l'excès de ICl, ΔH_2 augmenterait encore un peu), montre que ΔH_2 est au minimum du même ordre de grandeur que ΔH_c .

6.4 Tentative de détermination de K_c et ΔH_c par la méthode diélectrique

6.4.1 Principe de la méthode

Supposons encore que l'interaction du ICl (A) et du mésitylène (B) n'aboutisse qu'à la formation du complexe ICl·Mésitylène (C); on écrira :

$$A + D \underset{}{\overset{K_c}{\rightleftharpoons}} C \qquad (33)$$

Comme l'ont montré Few et Smith [10], la polarisation du complexe, dans un dissolvant inerte, peut s'exprimer par la relation :

$$\frac{1}{P_A^* - P_A} = \frac{M_D}{K_s \cdot \Delta P} \cdot \frac{1}{w_D \cdot d_{AD}} + \frac{1}{\Delta P} \qquad (34)$$

où P_A = polarisation molaire du ICl à dilution infinie[1] $[ml \cdot mole^{-1}]$

P_A^* = polarisation molaire apparente du ICl à dilution infinie[1] $[ml \cdot mole^{-1}]$; elle représente la somme de la polarisation molaire du ICl non complexé et de la variation de polarisation molaire due à la formation du complexe reportée uniquement sur ICl.

$P_A^* - P_A$ représente la fraction de la variation totale de polarisation molaire due à la formation du complexe, fraction qui est égale à la proportion de ICl engagé dans le complexe, par rapport au ICl initial; on suppose en outre que cette variation totale de polarisation est entièrement reportée sur ICl.

ΔP = variation totale de polarisation molaire due à la formation du complexe.

K_c = constante de stabilité du complexe $[\ell \cdot mole^{-1}]$

M_D = masse molaire du mésitylène (120,1959) $[g \cdot mole^{-1}]$

$w_D = \frac{m_D}{m_A + m_D + m_S}$ = fraction en masse de D où m_D = masse de D, m_A = masse de A, m_S = masse de dissolvant S (CCl_4)

d_{AD} = densité absolue de la solution contenant A, B, C et S $[g \cdot ml^{-1}]$

On remarquera ici que (34) est l'équation d'une droite dont

$\frac{1}{P_A^* - P_A}$ est l'image, $\frac{M_D}{K_s \cdot \Delta P}$ la pente, $\frac{1}{w_D \cdot d_{AD}}$ la variable et $\frac{1}{\Delta P}$ l'or-

---

1) Pour ne pas alourdir l'écriture, nous notons les polarisations à dilution infinie sans l'indice habituel ∞

donnée à l'origine, comme l'indique la fig. 4.

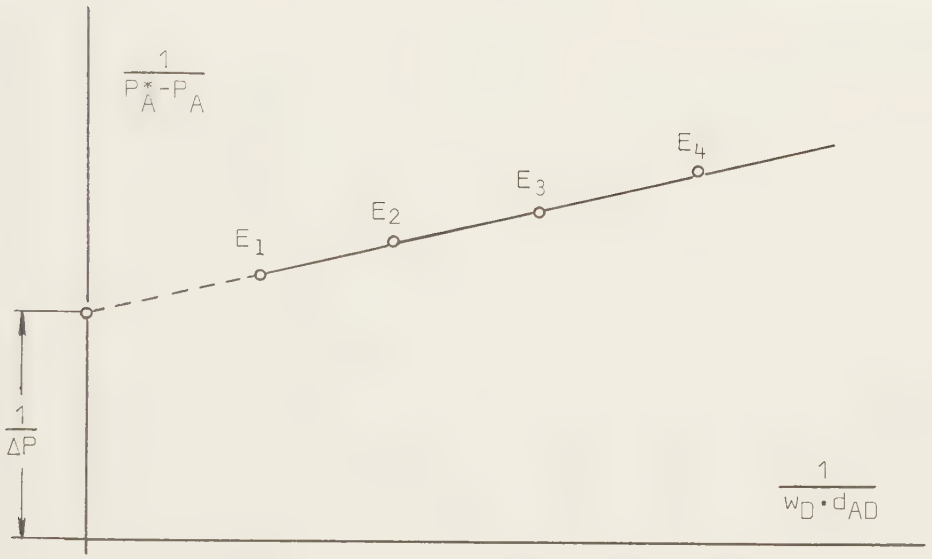


Fig. 4 Diagramme permettant de déduire K_c à une température déterminée.

Pour tracer la droite de la fig. 4 qui permet de déterminer K_c il faut calculer les polarisations, à dilution infinie, en fonction de différentes valeurs de w_D :

- des solutions contenant le complexe et les composés qui lui ont donné naissance (P_A^*),
- et des solutions de ICl seul dans le CCl_4 (P_A).

Dans ce but, nous avons mesuré pour chaque point E_1, E_2, etc. les constantes diélectriques et les densités :

a) des solutions-mères de mésitylène dans le CCl_4 pour quatre valeur de w_D (mesures de ε_D et d_D, tableau N° 4),

b) des solutions formées d'une solution-mère de mésitylène dans le CCl_4, de composition w_D donnée, à laquelle on ajoute des quantités variables de ICl, c'est-à-dire, pour 8 à 10 valeurs de w_A (mesures de ε_{AD} et d_{AD}, tableau N° 4).

c) des solutions de ICl dans le CCl_4, dont les valeurs de w_A recouvrent le même domaine que celui prévu pour les mesures b) (mesures de ε_{AS} et d_{AS}, tableau N° 3).

D'après Sugden, la polarisation molaire à dilution infinie du ICl est donnée par l'expression :

$$P_A = \left[\frac{3\cdot\delta_1\cdot v_S}{(\varepsilon_S + 2)^2} + \frac{(v_S + \beta_1)(\varepsilon_S - 1)}{\varepsilon_S + 2}\right]\cdot M_A \qquad [ml\ mole^{-1}] \qquad (35)$$

dans laquelle :

v_S = volume spécifique du dissolvant (CCl_4) $[ml\cdot g^{-1}]$

ε_S = constante diélectrique du dissolvant (CCl_4)

M_A = masse molaire du ICl $[g\cdot mole^{-1}]$

δ_1 = constante qui dépend de la variation de la constante diélectrique au cours des mesures décrites ci-dessus sous c)

β_1 = constante qui dépend de la variation de la densité au cours des mesures décrites plus haut sous c).

La détermination de δ_1 et de β_1 sera précisée dans l'exemple de calcul de P_A exposé au paragraphe 6.3.2.

Toujours d'après Sugden, la polarisation molaire apparente, à dilution infinie, du ICl est donnée par l'expression :

$$P_A^* = \left[\frac{3\cdot\delta_2 v_D}{(\varepsilon_D + 2)} + \frac{(v_D + \beta_2)(\varepsilon_D - 1)}{\varepsilon_D + 2}\right]\cdot M_A \qquad [ml\cdot mole^{-1}] \qquad (36)$$

dans laquelle :

v_D = volume spécifique de la solution de mésitylène de composition w_D $[ml\cdot g^{-1}]$

ε_D = constante diélectrique de la solution de mésitylène de composition w_D.

M_A = masse molaire du ICl $[g\cdot mole^{-1}]$

δ_2 = constante qui dépend de la variation de constante diélectrique au cours des mesures décrites précédemment sous a) et b)

β_2 = constante qui dépend de la variation de volume spécifique obtenu au cours des mesures décrites plus haut sous a) et b)

La détermination de δ_2 et de β_2 sera précisée dans l'exemple de calcul de P_A^* exposé au paragraphe 6.3.2.

En établissant le diagramme de la fig. 4 à deux températures, 20 et 30°C par exemple, ce qui permet d'obtenir les valeurs correspondantes de K_c, on peut calculer ΔH_c, entre ces deux températures, au moyen de la relation de Van't Hoff :

$$\Delta H_c = R\cdot\frac{T_2\cdot T_1}{T_2 - T_1}\cdot \ln\frac{K_2}{K_1} \qquad (37)$$

6.4.2 Détermination de K_C à 20 et 30°C

Nous donnons ci-dessous un exemple de calcul d'un point E de la droite de la fig. 4, à la température $\theta = 20^{\circ}C$, et de K_C à cette même température.

6.4.2.1 Calcul de P_A (solutions de ICl dans le CCl_4)

a) A partir des mesures de ε_{AS} et de d_{AS} nous établissons le tableau N°3 pour 7 valeurs de w_A (p.34).

b) La constante δ_1 est l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{\Delta\varepsilon}{w_A} = \delta_1 + \delta_1' \cdot w_A$ représentée sur le graphique N° 10.

Le calcul de la droite de régression donne : $\delta_1 = 2,4391$ et $\delta_1' = 9,0759$.

La constante β_1 est l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{\Delta v}{w_A} = \beta_1 + \beta_1' \cdot w_A$ représentée sur le graphique N° 11.

Le calcul de la droite de régression donne : $\beta_1 = -0,2992$ et $\beta_1' = -0,1319$.

En appliquant la formule (35) on trouve :

$$P_A = \left[\frac{3 \cdot 2,4391 \cdot 0,6268}{(2,2480+2)^2} + \frac{(0,6268 + 0,2992) \cdot (2,2480-1)}{2,2480+2} \right] \cdot 162,357$$

$P_A = 56,89$ ml.

6.4.2.2 Calcul de P_A^* (solution-mère de mésitylène dans le CCl_4+ICl)

a) A partir des mesures de ε_{AD} et de d_{AD} nous établissons le tableau N° 4 p. 35, pour 10 valeurs de w_A.

Dans l'exemple numérique exposé ci-dessous, la composition de la solution-mère de mésitylène dans le CCl_4 est donnée par : $w_D = 0,200$.

b) La constante δ_2 est l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{\Delta\varepsilon}{w_A} = \delta_2 + \delta_2' \cdot w_A$ représentée sur le graphique N° 12.

Le calcul de la droite de régression donne : $\delta_2 = 2,7055$ et $\delta_2' = -7,1804$.

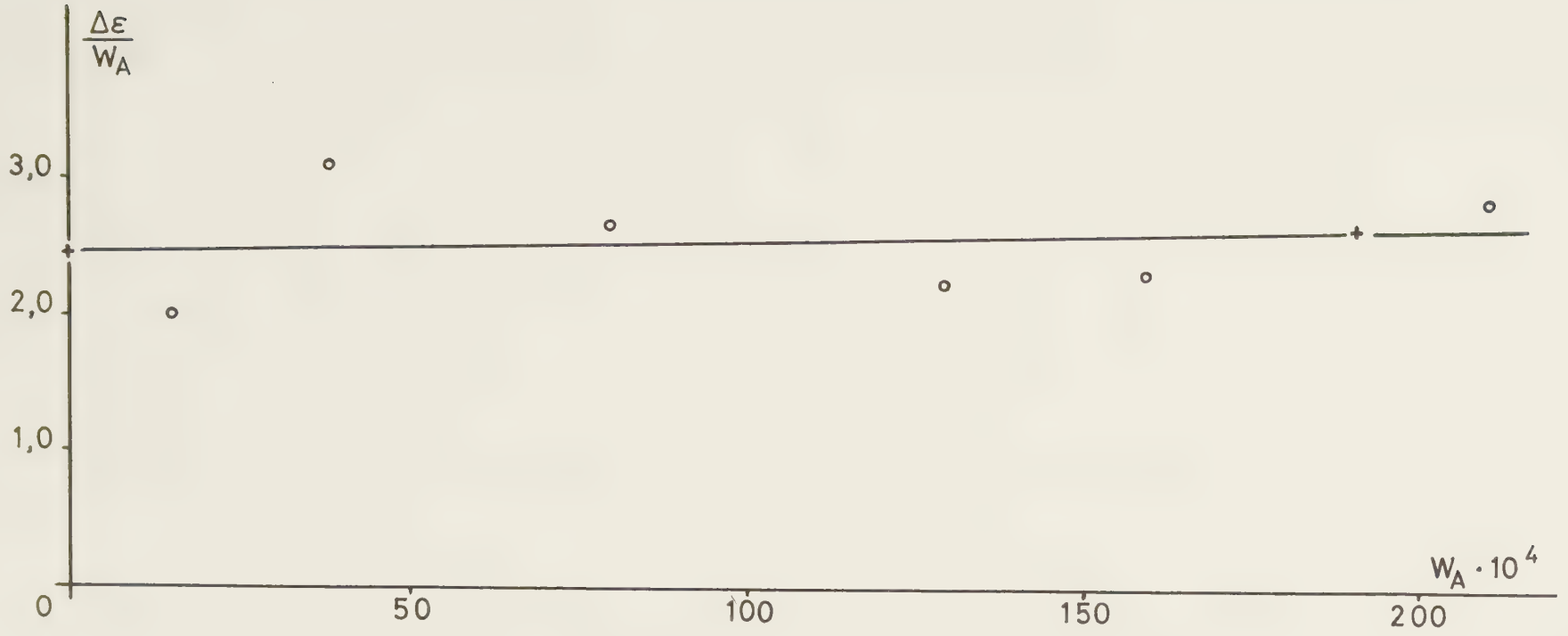
c) La constante β_2 est l'ordonnée à l'origine de la droite $\frac{\Delta v}{w_A} = \beta_2 + \beta_2' \cdot w_A$ représentée sur le graphique N° 13.

Le calcul de la droite de régression donne : $\beta_2 = 0,4165$ et $\beta_2' = -0,2632$.

En appliquant la formule (36) on obtient :

$$P_A^* = \left[\frac{3 \cdot 2,7055 \cdot 0,7350}{(2,2470+2)^2} + \frac{(0,7350 + 0,4165) \cdot (2,2470-1)}{2,2470+2} \right] 162,357$$

$P_A^* = 68,88$ ml.



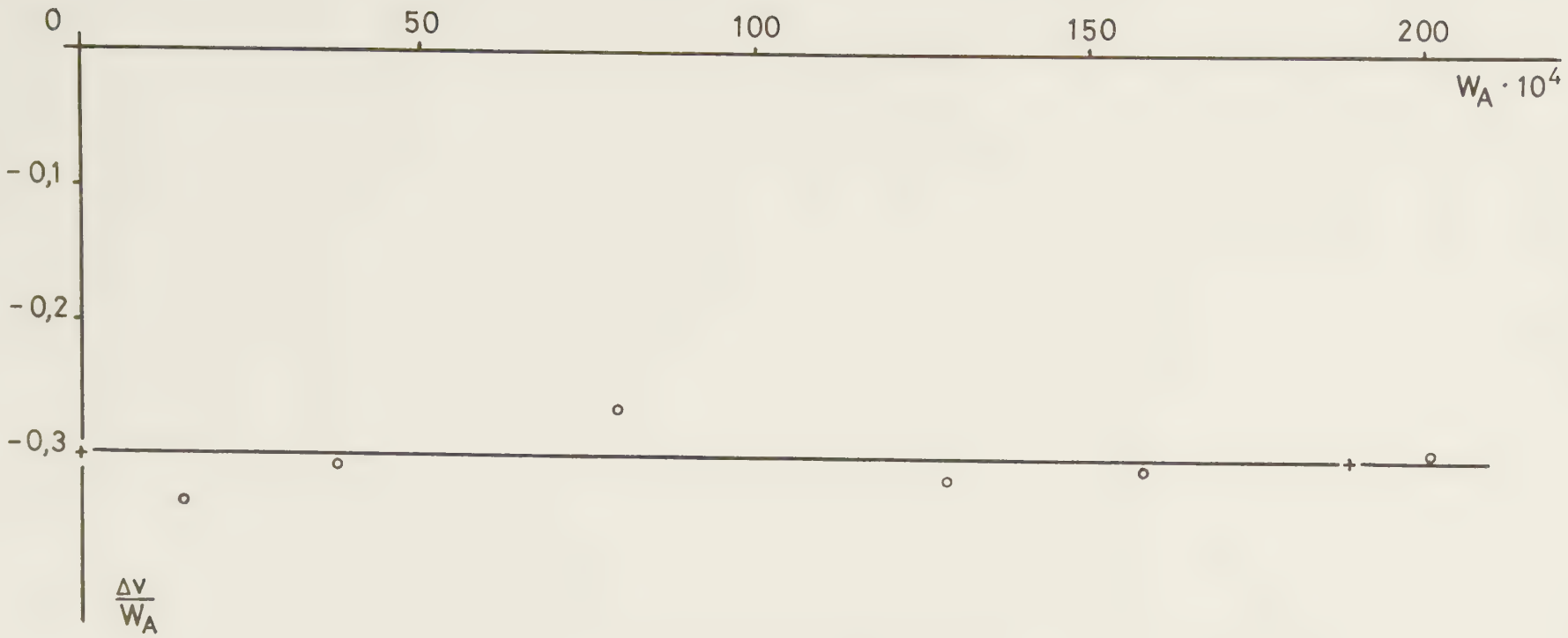
Graphe N° 11

DROITE DE REGRESSION DONNANT LA VALEUR DE δ_1

$$\frac{\Delta\varepsilon}{W_A} = \delta_1 + \delta_1' \cdot W_A \quad \text{où} \quad \delta_1 = 2{,}4391 \quad \text{et} \quad \delta_1' = 9{,}0759$$

\+ points donnés par la droite de régression

o points expérimentaux



DROITE DE REGRESSION DONNANT LA VALEUR DE β_1

$$\frac{\Delta v}{W_A} = \beta_1 + \beta_1' \cdot W_A \quad \text{où} \quad \beta_1 = 0{,}2992 \quad \text{et} \quad \beta_1' = -0{,}1319$$

\+ points donnés par la droite de régression

o points expérimentaux

Graphe N° 12

Tableau N° 3 : Données expérimentales relatives au calcul de P_A à 20°C.

$w_A \cdot 10^4$	ε_{AS}	$\Delta\varepsilon$	$\Delta\varepsilon/w_A$	d_{AS}	v_{AS}	Δv	$\Delta v/w_A$
0,000	2,2480 [1)]	----	----	1,5952 [1)]	$0,6268_0$ [1)]	----	----
15,068	2,2510	0,0030	1,9910	1,5967	$0,6262_9$	$-0,0005_1$	-0,3345
38,148	2,2598	0,0118	3,0933	1,5984	$0,6256_3$	$-0,0011_7$	-0,3070
79,281	2,2692	0,0212	2,6740	1,6008	$0,6246_9$	$-0,0021_1$	-0,2659
129,067	2,2770	0,0290	2,2469	1,6059	$0,6227_0$	$-0,0041_0$	-0,3170
158,798	2,2850	0,0370	2,3300	1,6079	$0,6219_3$	$-0,0048_7$	-0,3064
209,014	2,3080	0,0600	2,8706	1,6116	$0,6205_0$	$-0,0063_0$	-0,3012

w_A = fraction en masse du ICl (A).

ε_{AS} = constante diélectrique des solutions de ICl dans le CCl_4.

ε_{AS} [1)] = ε_S constante diélectrique du CCl_4 pur (dissolvant S).

$\Delta\varepsilon$ = $\varepsilon_{AS} - \varepsilon_S$

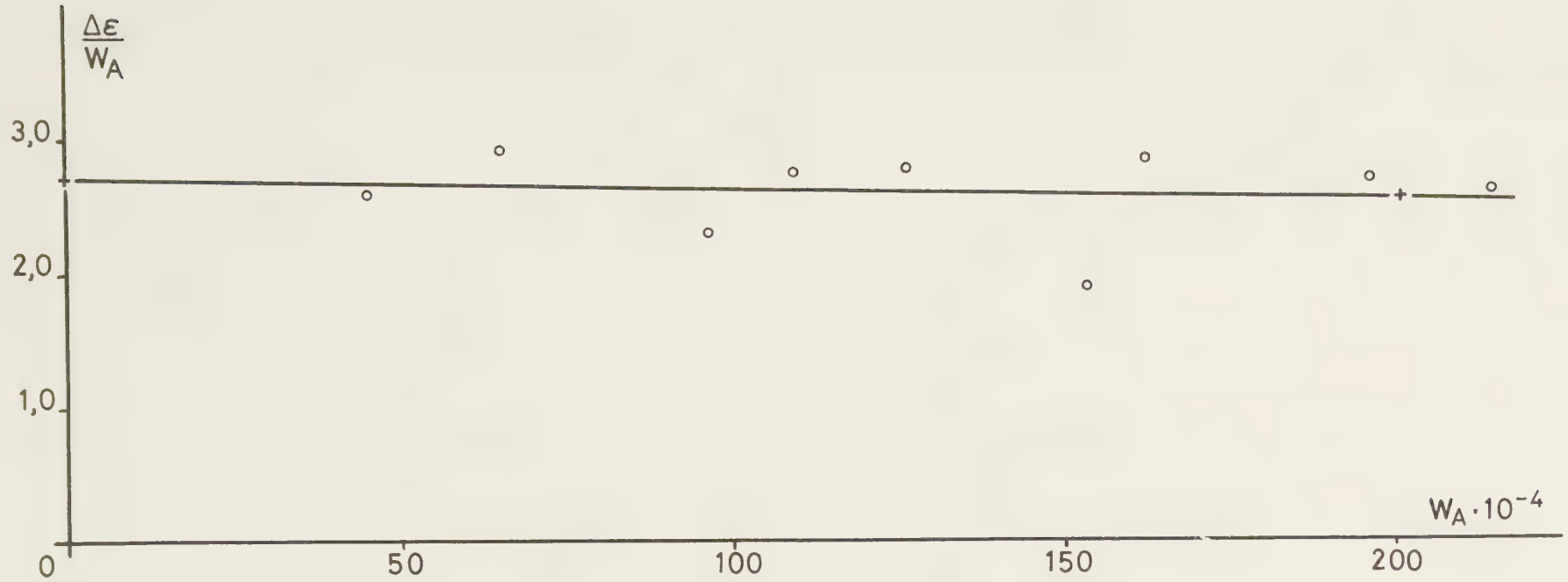
d_{AS} = densité abs. des solutions de ICl dans le CCl_4 $[g \cdot ml^{-1}]$.

d_{AS} [1)] = d_S = densité abs. du CCl_4 pur $[g \cdot ml^{-1}]$

v_{AS} = volume spécifique des solutions de ICl dans le CCl_4 $[ml \cdot g^{-1}]$

v_{AS} [1)] = v_S = volume spécifique du CCl_4 pur $[ml \cdot g^{-1}]$

Δv = $v_{AS} - v_S$ $[ml \cdot g^{-1}]$



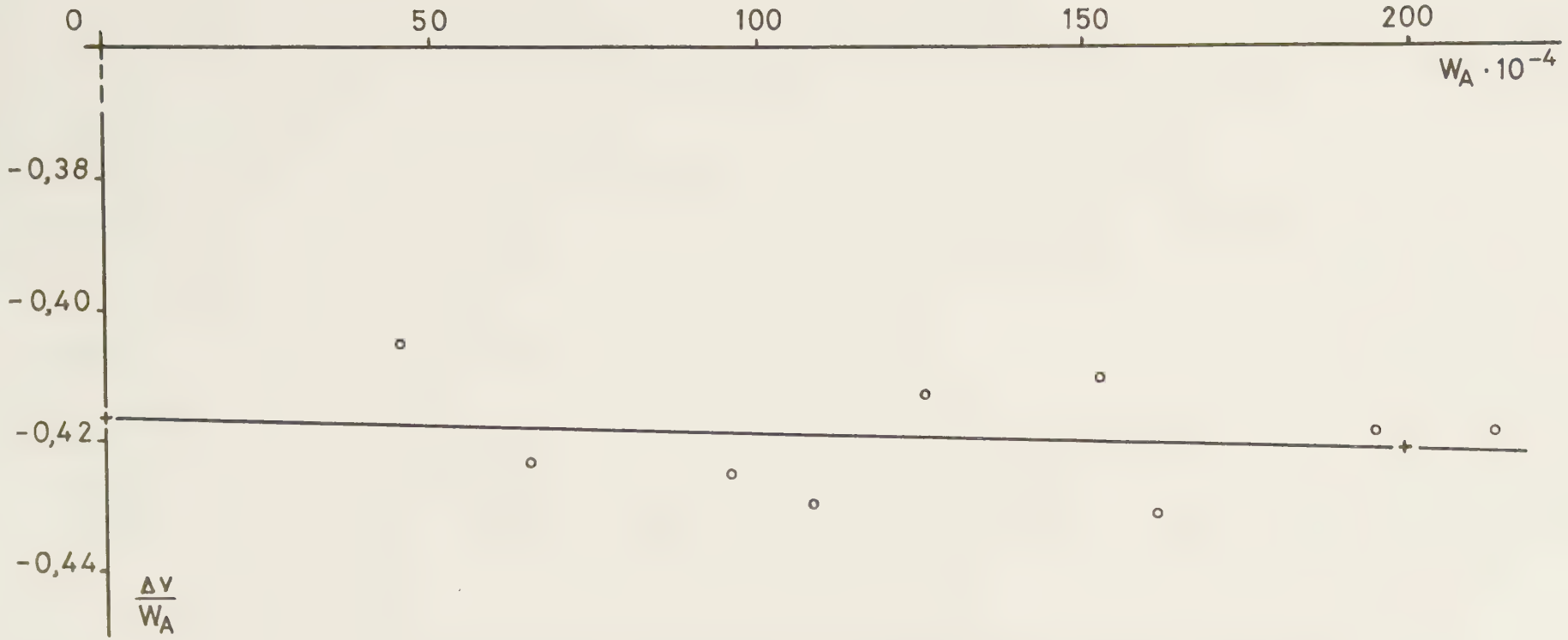
Graphe N°13

DROITE DE REGRESSION DONNANT LA VALEUR DE δ_2

$$\frac{\Delta\varepsilon}{W_A} = \delta_2 + \delta_2' \cdot W_A \quad \text{où} \quad \delta_2 = 2{,}7055 \quad \text{et} \quad \delta_2' = -7{,}1804$$

\+ points donnés par la droite de régression

o points expérimentaux



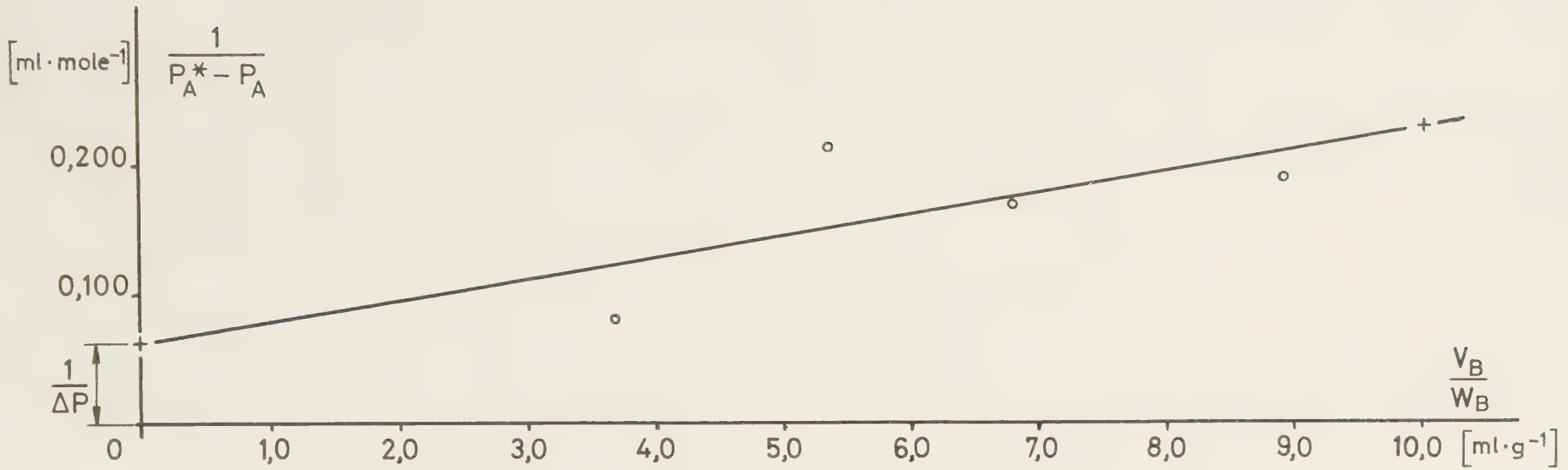
Graphe N°14

DROITE DE REGRESSION DONNANT LA VALEUR DE β_2

$\frac{\Delta V}{W_A} = \beta_2 + \beta_2' \cdot W_A$ où $\beta_2 = -0,4165$ et $\beta_2' = -0,2632$

\+ points donnés par la droite de régression

o points expérimentaux



Graphe N°15

DROITE DE REGRESSION DONNANT LES VALEURS DE $\frac{1}{\Delta P}$ ET $\frac{M_D}{K_s \cdot \Delta P}$

$$\frac{1}{P_A^* - P_A} = \frac{M_D}{K_s \cdot \Delta P} \cdot \frac{V_D}{W_D} + \frac{1}{\Delta P} \quad \text{où} \quad \frac{1}{\Delta P} = 0{,}0616 \quad \text{et} \quad \frac{M_D}{K_s \cdot \Delta P} = 0{,}0169$$

\+ points donnés par la droite de régression

o points expérimentaux

Tableau N° 4 : Données expérimentales relatives au calcul de P_A^* à 20°C, pour w_A = 0,200.

$w_A \cdot 10$	ε_{AD}	$\Delta\varepsilon$	$\Delta\varepsilon/w_A$	d_{AD}	v_{AD}	Δv	$\Delta v/w_A$
0,000	2,247[1)]	----	----	1,3605[1)]	$0,7350_2$[1)]	----	----
45,227	2,259	0,012	2,653	1,3639	$0,7331_9$	$-0,0018_3$	-0,4053
64,773	2,266	0,019	2,933	1,3656	$0,7322_8$	$-0,0027_4$	-0,4238
95,996	2,269	0,022	2,292	1,3681	$0,7309_4$	$-0,0040_8$	-0.4253
108,548	2,277	0,030	2,764	1,3692	$0,7303_5$	$-0,0046_7$	-0,4303
125,829	2,282	0,035	2,782	1,3702	$0,7298_2$	$-0,0052_0$	-0,4136
152,745	2,276	0,029	1,898	1,3722	$0,7287_6$	$-0,0062_6$	-0,4103
161,259	2,293	0,046	2,853	1,3735	$0,7280_7$	$-0,0069_5$	-0,4314
195,126	2,300	0,053	2,716	1,3758	$0,7268_5$	$-0,0081_7$	-0,4189
213,524	2,303	0,056	2,623	1,3773	$0,7260_6$	$-0,0089_6$	-0,4199

w_A = fraction en masse du ICl (A) ; w_D = fraction en masse du mésitylène (D).

ε_{AD} = constante diélectrique des solutions de ICl dans la solution-mère de mésitylène dans le CCl_4 (w_D=0,200)

ε_{AD}[1)] = ε_D = constante diélectrique de la solution-mère (w_D=0,200)

$\Delta\varepsilon$ = $\varepsilon_{AD} - \varepsilon_D$

d_{AD} = densité abs. des solutions de ICl dans la solution-mère (w_D = 0,200) $[g \cdot ml^{-1}]$

d_{AD}[1)] = d_D = densité abs. de la solution-mère (w_D = 0,200) $[g \cdot ml^{-1}]$

v_{AD} = volume spécifique des solutions de ICl dans la solution-mère (w_D = 0,200) $[ml \cdot g^{-1}]$

v_{AD}[1)] = v_D = volume spécifique de la solution-mère (w_D = 0,200) $[ml \cdot g^{-1}]$

Δv = $v_{AD} - v_D$ $[ml \cdot g^{-1}]$

6.4.2.3 Calcul de la droite de la fig. 4 et de K_C

L'obtention de chaque point E_1, E_2 etc. de la droite de la fig. 4 nécessite la répétition des calculs effectués aux paragraphes 6.4.2.1 et 6.4.2.2 et de l'établissement des tableaux N° 3 et 4 p.34 et 35.

Les données trouvées ci-dessus (form. 35, 36 et Tableaux N° 3 et 4) nous permettent de déterminer les coordonnées d'un point de cette droite soit : $E_{0,200}$ ($w_D = 0,200$) :

$$\frac{1}{P_A^* - P_A} = \frac{1}{68,88 - 56,89} = 0,0834.$$

et

$$\frac{1}{w_D \cdot d_D} = \frac{v_D}{w_D} = \frac{0,7350}{0,200} = 3,6551.$$

Les coordonnées des autres points (obtenues par la même suite d'opérations) sont consignées dans le tableau N° 5 ci-dessous et portées sur le graphique N° 14.

Tableau N° 5 : Coordonnées des points de la droite $\frac{1}{P_A^* - P_A} = f\left(\frac{v_D}{w_D}\right)$

	$E_{0,075}$ $w_D = 0,075$	$E_{0,100}$ $w_D = 0,100$	$E_{0,130}$ $w_D = 0,130$	$E_{0,200}$ $w_D = 0,200$
$\frac{1}{P_A^* - P_D}$	0,1953	0,1727	0,2155	0,0834
$\frac{v_D}{w_D}$	8,9035	6,7982	5,3638	3,6751

Le calcul de la droite de régression à partir des valeurs du tableau N° 5 donne :

Ordonnée à l'origine $\frac{1}{\Delta P} = 0,0616$

Pente $\frac{M_D}{K_C \cdot P} = 0,0169$ où $M_D = 120,1959$ [g·mole^{-1}]

d'où l'on tire la valeur de K_C à 20°C :

$$\underline{K_c^{20}} = \frac{120,1959}{0,0616 \cdot 0,0169} = 436 \text{ ml} \cdot \text{mole}^{-1} = \underline{0,436 \ \ell \cdot \text{mole}^{-1}}$$

En répétant, à 30°C, les mesures et les calculs décrits sous 6.4.2.1 et 6.4.2.2, on obtient une nouvelle valeur de K_c :

$$\underline{K_c^{30}} = \underline{0,218 \ \ell \cdot \text{mole}^{-1}}$$

6.4.3 Calcul de ΔH_c entre 20 et 30°C

Ce calcul s'effectue au moyen de la relation de Van't Hoff (37). Les constantes et données expérimentales sont :

$R = 1.9872 \text{ cal} \cdot \text{deg}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1}$

$T_1 = 293^{\circ}K$ (20°C) ; $T_2 = 303^{\circ}K$ (30°C)

$K_1 = K_c^{20} = 0,436 \ \ell \cdot \text{mole}^{-1}$

$K_2 = K_c^{30} = 0,218 \ \ell \cdot \text{mole}^{-1}$

$$\Delta H_c = 1,9872 \cdot \frac{303 \cdot 293}{303 - 293} \cdot 2,302 \cdot \log_{10} \frac{0,218}{0,436}$$

$$\Delta H_c = \underline{-12225 \text{ cal} \cdot \text{mole}^{-1}}$$

On constate à nouveau que tant la constante de stabilité que la chaleur de formation du complexe ne concordent pas avec les valeurs obtenues par spectroscopie [8] et par calorimétrie.

Chapitre 7. INTERPRETATION DES RESULTATS

7.1 Mise en évidence et composition des complexes ArH·Y-Z

7.1.1 Introduction

La méthode des variations continues ne permet de se prononcer avec certitude quant à l'existence et quant à la composition d'un complexe que si la propriété observée n (par exemple l'indice de réfraction) du système envisagé varie proportionnellement à la concentration du complexe formé. En outre, le complexe ne doit pas se transformer en d'autres composés que les réactifs qui lui ont donné naissance.

Dans ces conditions, les valeurs de Δn ou $\Delta n'$ (définies ci-après pour un mélange binaire) en fonction de la fraction molaire X_i de l'un des réactifs, doivent passer par un extrêmum comme le montre la fig. 5 .

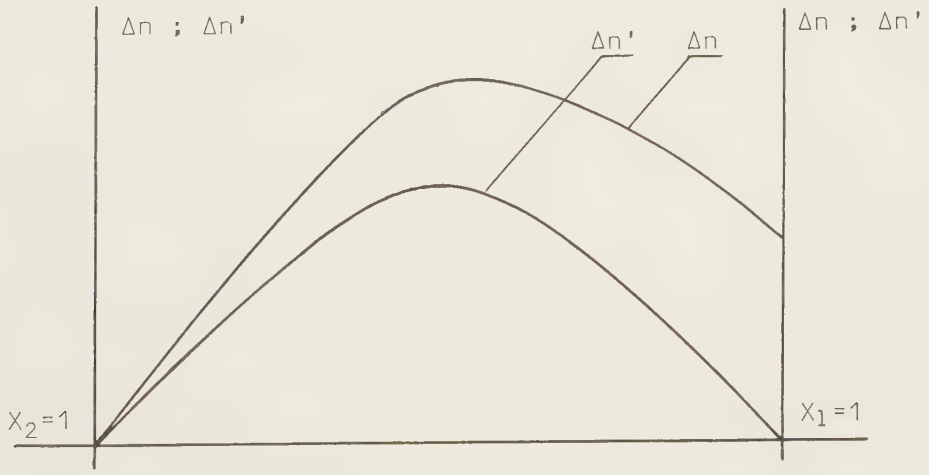


Fig.5 : Courbe de Job: Δn et $\Delta n' = f(X_i)$

n_1 et n_2 = propriétés des composés 1 et 2 purs en solution.

$\Delta n = n - n_2$ = différence entre la valeur de la propriété observée n du mélange étudié en solution et celle de la propriété n_2 du composé 2 pur en solution.

$\Delta n' = n - (n_1X_1 + n_2X_2)$ = écart de la propriété observée n de la solution étudiée par rapport à la loi d'additivité appliquée à la même solution dans laquelle il ne se produirait aucune interaction.

Lorsque les conditions énoncées ci-dessus ne sont pas remplies, la courbe de Δn en fonction de la fraction molaire initiale X_i de l'un des réactifs peut tout de même présenter un maximum. L'allure de la courbe obtenue est l'indice d'une interaction dont on ne peut cependant pas préciser la nature qui peut être soit physique soit chimique ou encore les deux simultanément.

Si l'interaction présumée ne modifie que faiblement la propriété mesurée, la courbe de Δn en fonction de la fraction molaire initiale de l'un des réactifs (X_i) ne présente pas de maximum. Dans ce cas, l'interaction peut être mise en évidence en traçant la courbe $\Delta n' = f(X_i)$ qui fait alors apparaître un extrêmum. Ces faits seront illustrés par un exemple au paragraphe suivant réservé aux mesures d'indice de réfraction.

Ajoutons encore que, lorsque les conditions de validité de la méthode de Job ne sont pas respectées, la position du maximum d'une courbe $\Delta n = f(X_i)$ ou $\Delta n' = f(X_i)$ ne correspond plus forcément à la composition du complexe présumé.

Les interactions étudiées au cours du présent travail conduisent, en plus d'un complexe, à d'autres composés; par exemple, à partir du complexe ICl-Mésitylène, il se forme de l'iodomésitylène. L'interprétation des résultats proposée dans les trois paragraphes suivants, sera donc basée sur les remarques que nous venons de formuler.

7.1.2 Mesures d'indice de réfraction

Les courbes 2, 4 et 5 du graphique N° 1 présentent un maximum pour une fraction molaire initiale X_{ICl} comprise entre 0,7 et 0,8; en revanche, la courbe 1 du même graphique n'en comporte pas.

Cependant, en traçant, comme indiqué sous 7.1.1 la courbe de $\Delta n' = f(X_i)$ pour chaque système, on fait apparaître (courbe 1, graphique N° 15), un maximum pour le système ICl-Benzène; pour les autres systèmes, les maxima déjà existants sur les courbes $\Delta n' = f(X_i)$ se retrouvent encore plus accentués mais légèrement déplacés (courbes 2, 3 et 4, graphique N° 15).

Parmi les causes susceptibles d'expliquer l'accroissement de l'intensité des maxima des courbes 1 à 4 du graphe N° 15, mentionnons :

a) l'influence de la nature des divers complexes sur l'indice de réfraction des solutions (contenant réactifs et produits);

b) les quantités croissantes de complexe formé, lorsqu'on passe du mélange ICl + Benzène au mélange ICl + Mésitylène, correspondant aux valeurs croissantes de la constante d'équilibre K_C |9| consignées dans le tableau ci-après :

Graphe N°16

ECART $\Delta n'$ DE L'INDICE DE REFRACTION DES SOLUTIONS DE ICl + Ar-H ET IBr + Ar-H DANS LE CCl_4 PAR RAPPORT A LA LOI D'ADDITIVITE APPLIQUEE AUX MEMES SYSTEMES CONSIDERES COMME IDEAUX, EN FONCTION DE LA FRACTION MOLAIRE DU ICl OU DU IBr

1) Benzène + ICl, 0,5 M ; 2) Toluène + ICl, 0,5 M

3) p-Xylène + ICl, 0,5 M ; 4) Mésitylène + ICl, 0,5 M

5) Hexaméthylbenzène + ICl, 0,25 M ; 6) Mésitylène + IBr, 0,1 M

$\theta = 20°C$; $\lambda = 5895,9$ Å

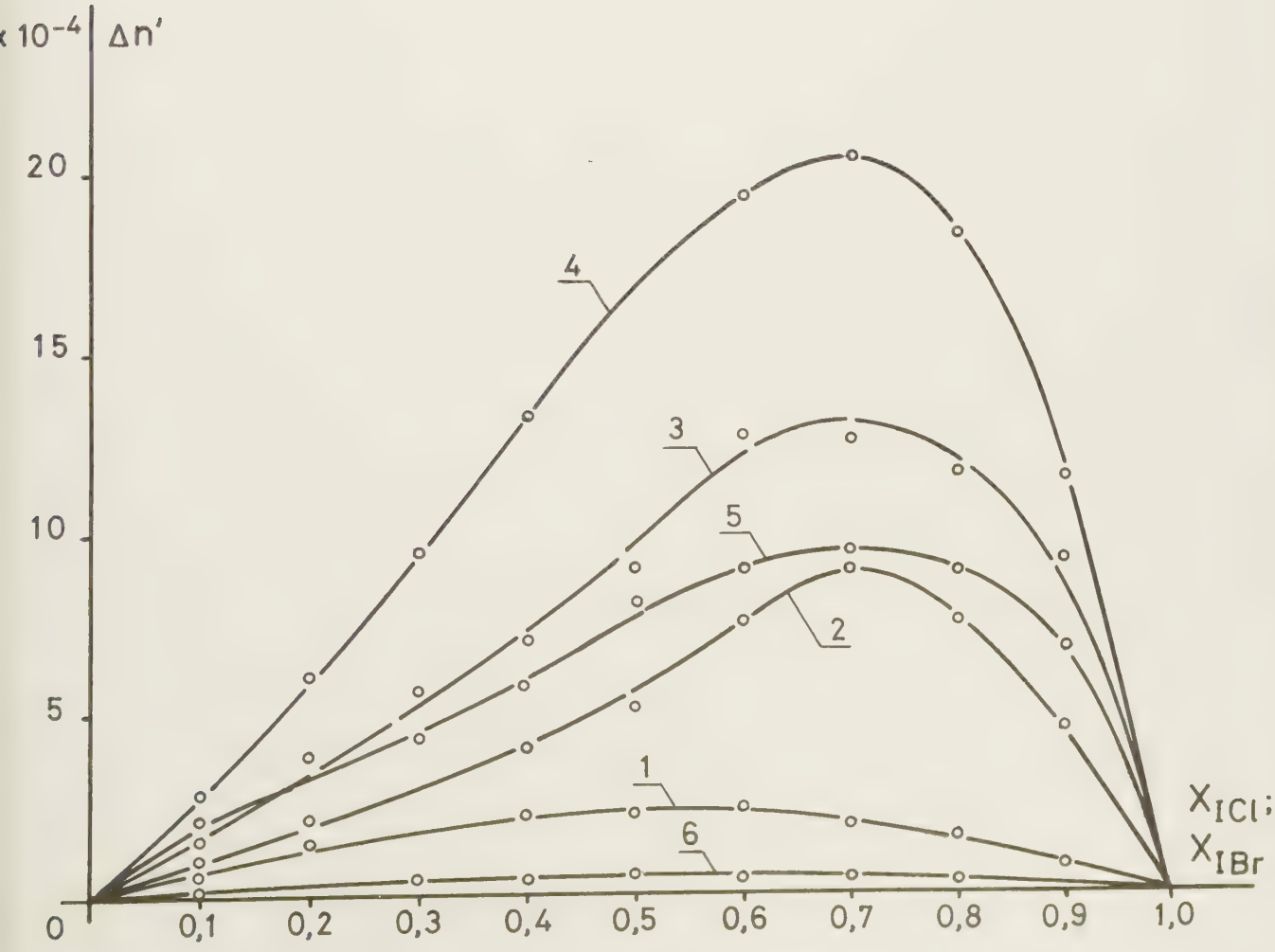


Tableau N° 6 : Comparaison des valeurs de K_c relatives au complexe ArH·IC1

Complexe	IC1·Benzène	IC1·Toluène	IC1·Xylène	IC1·Mésitylène	IC1·Hexaméthyl-benzène
$K_c[\ell \cdot mole^{-1}]$	0,54	0,87	1,51	4,59	22,7

L'intensité relativement faible du maxima de la courbe 5, graphe N° 15, se rapportant au système IC1 + Hexaméthylbenzène (dont K_c vaut pourtant 22,7 $\ell \cdot mole^{-1}$ ainsi que les deux maxima des courbes 1 et 2 du graphe N° 2, relatif au même système, ne sont pas significatifs. En effet, les propriétés optiques de ce système sont à l'origine d'une diminution sensible de la précision des mesures d'indice de réfraction.

Relevons encore que les valeurs négatives de Δn pour la plupart des points du graphe N° 2 proviennent du fait que l'indice de réfraction de la solution d'hexaméthylbenzène pur est plus élevé que l'indice de la solution de IC1 pur.

Comme nous l'avons dit sous 7.1.1 la position des maxima des courbes du graphique N° 1 ou de celles du graphique N° 15 ne sauraient être utilisées pour déterminer la composition des complexes que nous étudions. D'ailleurs, les compositions que l'on déduirait de ces courbes seraient de deux molécules de IC1 pour une molécule d'hydrocarbure, résultat qui ne concorde ni avec les données spectroscopiques, ni avec les résultats calorimétriques.

Quant aux systèmes IBr-Hydrocarbures aromatiques, l'absence de maxima sur les courbes de $\Delta n = f(X_{IBr})$ du graphique N° 3 ou l'existence d'un maximum très atténué de la courbe 6 de $\Delta n' = f(X_{IBr})$ (Graphe N° 15) pour le système IBr-Mésitylène sont probablement l'indice d'une faible interaction de l'acide et des bases de Lewis étudiées. Ces complexes existent comme l'indiquent Whitaker et Sisler [9] mais la mesure d'indice de réfraction ne permet pas de les mettre convenablement en évidence, d'autant plus que les propriétés optiques de ces systèmes, comme dans le cas de l'hexaméthylbenzène-IC1, ne sont pas favorables à ce type de mesure.

Nous notons encore, sur le graphique N° 3 une diminution normale de l'indice de réfraction des solutions du système IC1-Mésitylène lorsque la température croît.

7.1.3 Mesures de constante diélectrique

Comme les mesures d'indice de réfraction, les mesures de constante diélec-

trique laissent apparaître une interaction dans les solutions de ICl-Mésitylène et de ICl-p-Xylène (courbes 1, 2 et 3 du graphique N° 5).

On constate que l'allure des courbes $\Delta\varepsilon = f(X)$ est la même, que l'on fasse varier la température pour un même système ou que l'on étudie deux systèmes différents à la même température. Les maxima suivis de minima, que l'on note sur les trois courbes du graphe N° 5, et leurs positions respectives ne peuvent pas s'expliquer de manière détaillée mais traduisent certainement le rôle que joue la réaction secondaire (b) p. 1, qui dépend des conditions expérimentales.

7.1.4 Mesures de chaleur de réaction

Les courbes de $\Delta Hr = f(X_{ICl})$ à 25 et 35°C (graphique N° 8) possèdent également un maximum mais cette fois à la valeur $X_{ICl} = 0,5$. Ce résultat illustre ce que nous avons indiqué sous 7.1.1 à propos de la relation entre la position d'un maximum et la composition du complexe correspondante.

La position de ces maxima reflète le fait que lorsque le complexe est préparé à partir du ICl et du mésitylène dans la proportion stoechiométrique (1:1) correspondant à la composition du complexe (trouvée également par spectroscopie), il se forme la quantité maxima de complexe, et par suite d'iodomésitylène, entraînant un dégagement maximum de chaleur.

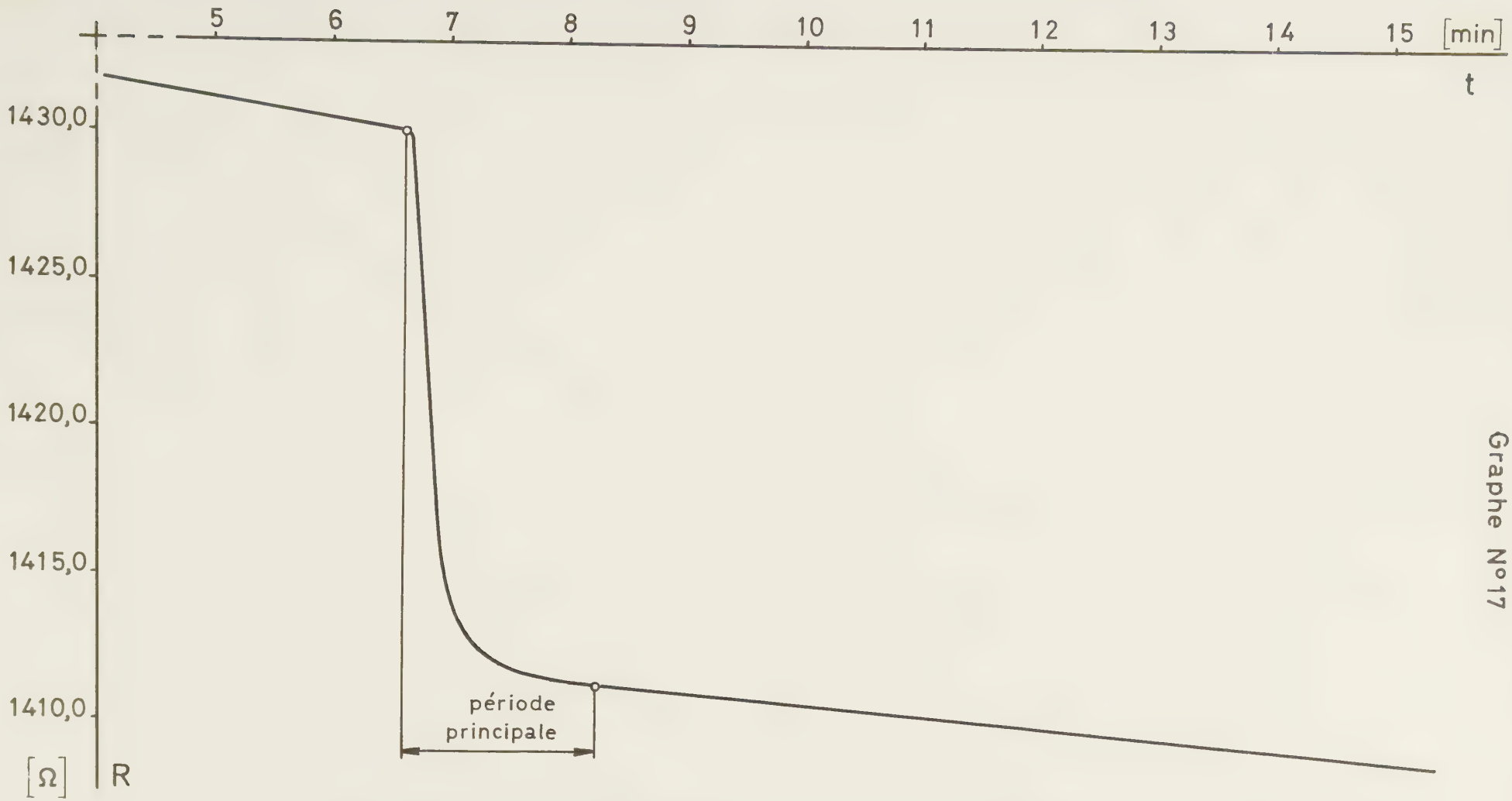
7.1.5 Remarques relatives à l'allure des courbes calorimétriques R = f(t)

L'allure d'une courbe R = f(t) caractéristique de l'effet thermique accompagnant une réaction chimique est susceptible de fournir quelques informations complémentaires sur le déroulement de la transformation étudiée.

En effet, si l'on applique le critère de classement des réactions rapides et lentes, énoncé aux paragraphes 4.2.4.3 a) et b), à l'interaction du ICl et du mésitylène, on peut tenter une interprétation de l'allure des courbes R = f(t) lorsqu'on fait varier les proportions des réactifs.

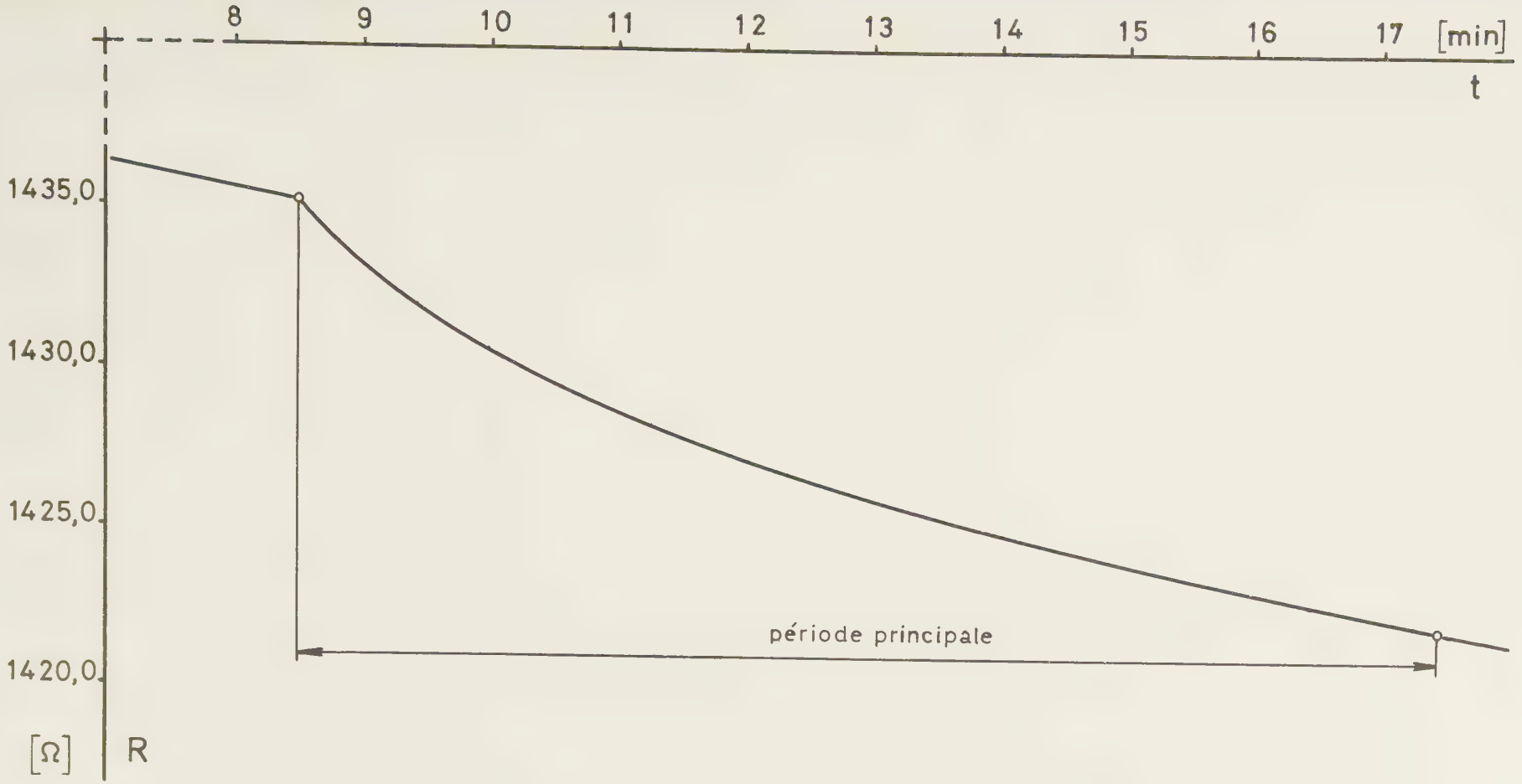
Examinons les trois diagrammes dont les caractéristiques sont résumées dans le tableau N° 6, p. 42.

- Graphe N° 19 : il résulte du très grand excès de mésitylène que la quasi-totalité de l'effet thermique est dû à la formation rapide du complexe et que la transformation de ce dernier en iodomésitylène n'a lieu que dans une faible mesure.
- Graphe N° 18 : l'augmentation sensible de la proportion de ICl par rapport au



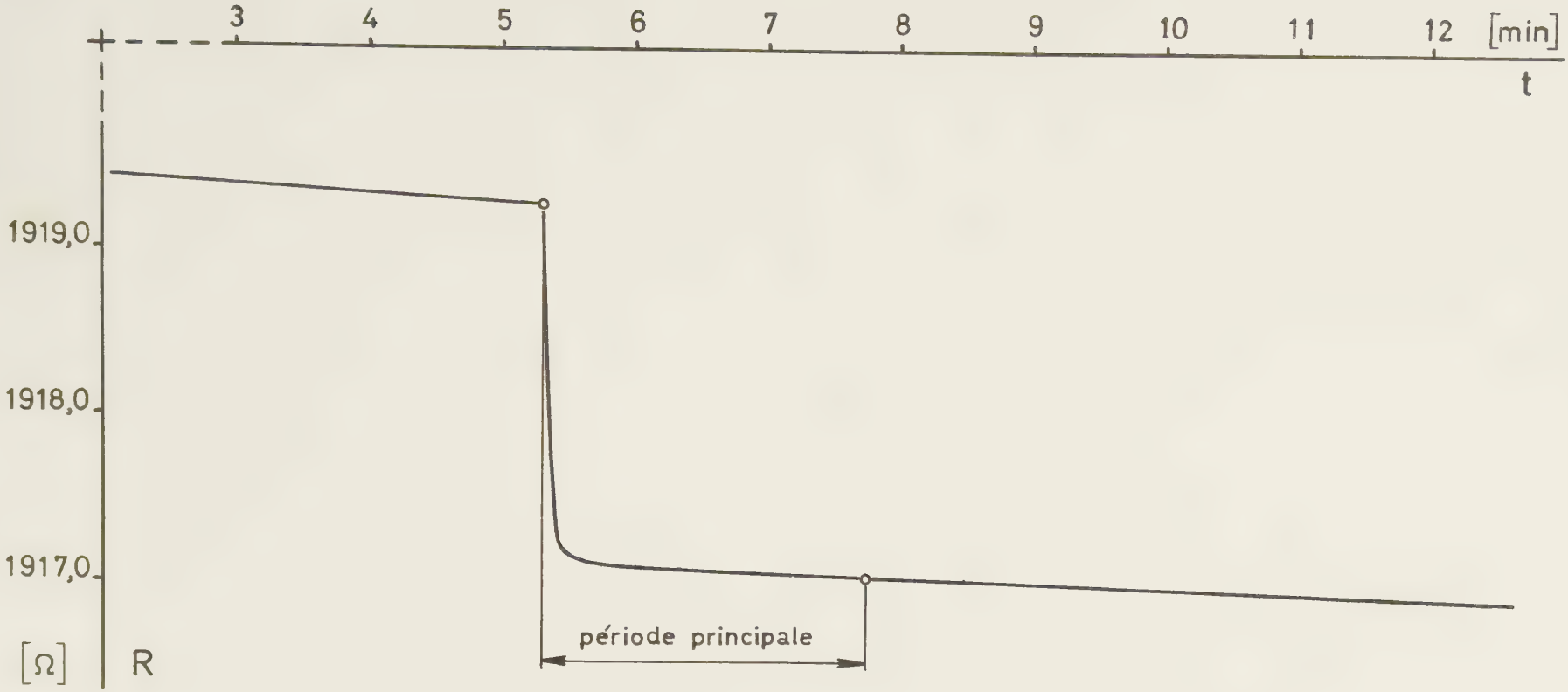
Graphe N°17

INFLUENCE DE LA PROPORTION DE ICl ET DE MESITYLENE SUR L'ALLURE DES COURBES R = f(t); PROPORTION MOLAIRE DE ICl ET DE MESITYLENE 5 : 1 (dissolvant CCl_4 ; $\theta = 35^{\circ}C$)



Graphe N°18

INFLUENCE DE LA PROPORTION DE ICl ET DE MESITYLENE SUR L'ALLURE DES COURBES R = f(t) ; PROPORTION MOLAIRE DE ICl ET DE MESITYLENE 1 : 4 (dissolvant CCl_4 ; $\theta = 35^{\circ}C$)



Graphe N°19

INFLUENCE DE LA PROPORTION DE ICl ET DE MESITYLENE SUR L'ALLURE DES COURBES R = f(t) ; PROPORTION MOLAIRE DE ICl ET DE MESITYLENE 1 : 2000 (dissolvant CCl_4 ; $\theta = 25^{\circ}C$)

cas précédent a pour conséquence la transformation d'une plus grande quantité de complexe en iodomésitylène; on obtient alors une courbe R = f(t) qui résulte de la superposition des effets thermiques dus à la formation du complexe et à sa transformation en iodomésitylène. La forme arrondie de la courbe durant toute la période principale ainsi que la durée de celle-ci indiquent que la transformation du complexe en iodomésitylène est encore lente dans le cas de la proportion 1:4 du ICl et du mésitylène.

- Graphe N° 17 : en présence d'un excès de ICl égal à 5:1, la transformation globale est rapide; puisque la formation du complexe est rapide, on peut raisonnablement admettre que, dans les conditions expérimentales envisagées, la transformation du complexe en iodomésitylène est également rapide.

La modification de la vitesse de réaction globale en fonction de la proportion des réactifs suit la même tendance que celle observée dans l'étude cinétique d'Andrews, Keefer, Ogimachi [20].

Tableau N° 6 : Caractéristiques des diagrammes R = f(t)

Graphe N°	Proportion ICl : Més [mole/mole]	Durée de la période principale [min]
19	1:2000	∿ 2,5
18	1:4	∿ 9
17	5:1	< 2

7.2. Mesures de conductibilité électrique

L'importante dispersion des valeurs de κ en fonction de X_{ICl} ainsi que l'instabilité des valeurs de cette même grandeur en fonction du temps (graphe N° 9) peuvent être attribuées, selon toute vraisemblance, à l'influence de la réaction secondaire b), p.1 , de transformation du complexe en hydrocarbure et acide halogénés. Dans ces conditions, on peut estimer que l'augmentation sensible de conductibilité des solutions d'interhalogène et d'hydrocarbures purs en solution, résulte autant de l'apparition d'acide halogéné que d'une éventuelle dissociation des complexes.

7.3. Tentative de détermination de ΔH_C et K_C

7.3.1 Méthode calorimétrique

Nous avons relevé au paragraphe 6.2.3 la bonne concordance des valeurs de ΔH_C obtenues par calorimétrie et par spectroscopie; en revanche, nous avons noté une différence très importante entre les valeurs de K_C trouvées par les mêmes méthodes.Ces résultats s'expliquent notamment par la nature de la relation (31) contenant ΔH_C et K_C et qui implique qu'un faible écart $\delta\Delta H_C$ entraîne un écart δK_C considérable comme le montre la fig. 4. Cette constatation met ainsi en évidence la nécessité de déterminer l'effet thermique exprimé par h avec la plus grande précision possible. Celle-ci dépend non seulement des performances du calorimètre mais encore de la précision avec laquelle les variables a, d et V sont mesurées.

7.3.2 Méthode diélectrique

Pour éviter les perturbations engendrées par la réaction secondaire b) p.1, nous avons dû choisir un domaine restreint des valeurs de w_A. De ce fait, les variations de constante diélectrique entre les différentes solutions étudiées se sont révélées très faibles (voisines de la limite de sensibilité de l'instrument de mesure). Les valeurs imprécises de polarisation P_A et P_A^* résultant de telles mesures sont à l'origine des résultats (p. 37) nettement différents de ceux qui ont été obtenus par calorimétrie ou par spectroscopie.

Chapitre 8. CONCLUSIONS

Nous résumons ci-dessous les conclusions auxquelles nous sommes parvenus à la fin de cette étude.

a) La méthode de Job (ou des variations continues) appliquée aux mesures d'indice de réfraction, de constante diélectrique et de chaleur de réaction permet de mettre en évidence l'interaction du ICl avec des hydrocarbures aromatiques tels le benzène et les aromatiques méthyl-substitués.

Ceci n'est pas le cas du IBr avec les mêmes hydrocarbures aromatiques, excepté le mésitylène à propos duquel on décèle une faible interaction par la mesure d'indice de réfraction.

b) La composition des complexes formés n'a pu être établie au moyen de la méthode des variations continues que par les mesures de chaleur de réaction.

c) L'influence de la transformation des complexes en hydrocarbures et acides halogénés sur les mesures de conductibilité électrique rend cette méthode impropre à la mise en évidence d'une éventuelle forme ionique des complexes étudiés.

d) La méthode calorimétrique convient parfaitement à la détermination simultanée de K_C et ΔH_C caractérisant le type d'interaction étudiée pour autant que l'on opère dans des conditions expérimentales appropriées. Les résultats sont en bon accord avec ceux qui ont été obtenus par spectroscopie.

La méthode diélectrique selon Few et Smith [10] n'est en revanche pas applicable en raison des contingences expérimentales imposées par la nature de la réaction étudiée.

e) En présence d'un excès de ICl par rapport au mésitylène de 10:1, on peut déterminer par calorimétrie la valeur approximative de l'enthalpie accompagnant la formation d'1 mole de iodomésitylène à partir d'1 mole de complexe. Ce résultat fait ressortir l'importance du choix des conditions expérimentales, rappelées ci-dessus (lettre d), lorsqu'on veut déterminer ΔH_C et K_C relatives à l'interaction envisagée.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] M.J.S. Dewar : J. Chem. Soc. (1946) 406

[2] H.A. Benesi, J.H. Hildebrand : J. Am. Chem. Soc. 70 (1948) 2832

[3] H.A. Benesi, J.H. Hildebrand : J. Am. Chem. Soc. 71 (1949) 2703

[4] F. Fairbrother : J. Chem. Soc. (1948) 1051

[5] R.M. Keefer, L.J. Andrews : J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 5170

[6] R.S. Mülliken : J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 600

[7] L.J. Andrews, R.M. Keefer : J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 4500

[8] N. Ogimachi, L.J. Andrews, R.M. Keefer : J. Am. Chem. Soc. 77 (1955) 4202

[9] R.D. Whitaker, H.H. Sisler : J. Phys. Chem. 67 (1963) 523

[10] A.V. Few, J.W. Smith : J. Chem. Soc. (1949) 2781

[11] I.A. Sheka : Ed. Acad. Sciences Ukraine SSR Kiev (1959)

[12] B.V. Ioffe : Russian Chem. Rev. 2 (1960) 53

[13] G. Olofsson : Acta Chem. Scand. 21 (1967) 1892

[14] T.F. Bolles, R.S. Drago : J. Am. Chem. Soc. 87 (1965) 5015

[15] L. Lamberts : Ind. chim. belge 36 (1971) 347

[16] P. Job : Ann. Chim. 9, 1ère part.(1929) 113

[17] G. Kortüm : J. Chim. Phys. 49 (1952) C 127 1ère part.

[18] D.M. Adams, J.B. Raynor : Advanced practical inorganic chemistry, éd. Wiley et Sons, London 1965

[19] W. Bornemann : Ann. Chem. 189 (1877) 200

[20] L.J. Andrews, R.M. Keefer : J. Am. Chem. Soc. 79 (1956) 1412

[21] L. Pfaundler : Ann. Phys. Chem. 3 (1866) 113

[22] J. Coops, R.S. Jessup, K. van Nes : Experimental Thermochemistry, éd. by F.D. Rossini; éd. Interscience Publishers, New-York, London 1956

[23] I. Wadsö : Science Tools (the LKB instrument journal) 13 (1966) 33